Kritische Energieverluste bei der Feldionisation und Oberflächenreaktion von Schwefelmolekeln an Wolfram und Silber

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Ralf-Gerald Abitz
aus Berlin

1978

Kritische Energieverluste bei der Feldionisation und Oberflächenreaktion von Schwefelmolekeln an Wolfram und Silber

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Ralf-Gerald Abitz
aus Berlin

1. Berichter: Prof. Dr. J.H. Block

2. Berichter: Prof. Dr. K.H. Lindenberger

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 7. 1978

Druck: Zentrale Universitätsdruckerei V/ZUV - Kelchstr. 31, 1000 Berlin 41

UNIV. LEIDEN BIBL.

INHALT Seite

0.	Einleitung	5
Teil I	Theoretische Vorbemerkungen	7
1.	Feldionisation und kritischer Energieverlust von Feldionen	7
1.1	Feldionisation	7
1.2	Kritischer Energieverlust von Feldionen bei der Feldionisation aus der Gasphase	13
1.3	Kritischer Energieverlust von Feldionen bei der Felddesorption aus neutral gebundenem Zustand	16
1.4	Kritischer Energieverlust von Feldionen bei der Felddesorption aus ionisch gebundenem Zustand	18
2.	Die elektrische Feldstärke an Feldemittern	21
2.1	Feldelektronenemission	21
2.2	Fowler-Nordheim-Gerade und Feldstärkebestimmung	24
Teil II	Experimentelle Grundlagen und Aufbau der Apparatur	26
3.	Vakuumanlage und Gaseinlaßsystem	26
3.1	Teilcheneinfallsrate, Oberflächenplätze und Bedeckungszeiten	26
3.2	Aufbau der Vakuumanlage und des Gaseinlaßsystems	29
4.	Quadrupolmassenfilter	31
4.1	Anmerkungen zur Theorie des Quadrupolmassenfilters	31
4.2	Aufbau des verwendeten Quadrupolmassenfilters	33

5.	Ionenoptisches System	36
5.1	Feldionenquelle	37
5.2	Einzellinse	38
5.3	Gegenfeldenergieanalysator	39
6.	Meßelektronik	45
7.	Schwefelquelle	48
Teil III	Messungen und Diskussion	54
8.	Messungen mit Wolfram-Feldemittern	54
8.1	Vorbereitung der Messungen	54
8.2	Kritische Energieverluste bei der Feldionisation von Edelgasen	57
8.3	Kritische Energieverluste bei der Feldionisation von Schwefel aus der Gasphase	62
8.4	Kritische Energieverluste bei der Felddesorption von Schwefel-Molekeln	66
9.	Messungen mit Silber-Feldemittern	78
9.1	Vorbereitung der Messungen	78
9.2	Kritische Energieverluste bei der Feldverdampfung von Silber von metallischen und schwefelbedeckten Silber-Feldemittern	79
10.	Messungen mit gepulstem Feld	86
Teil IV	Zusammenfassung und Literaturverzeichnis	89
11.	Zusammenfassung	89
12.	Literaturverzeichnis	90

0. Einleitung

Das Arbeitsgebiet der Feldionenmassenspektrometrie ist bisher sowohl wegen seiner grundsätzlichen Bedeutung als auch wegen seiner praktischen Anwendungen entwickelt worden (Lit.0.1 bis 0.3). Z.B. sind - im Vergleich zu Elektronenstoßionenquellen fragmentationsarme - Feldionenquellen für Massenspektrometer bereits seit langem in Gebrauch (Lit.0.5). Wird zusätzlich zur Masse auch die kinetische Energie der Feldionen analysiert, so kann diese "Feldionisationsspektrometrie" in die "Vakuum-Tunnel-Spektrometrien" (Lit.0.6) eingeordnet werden, die Aussagen über Elektronen-Zustandsdichten im Festkörper nahe dessen Oberfläche erlauben. Nach Lit.1.5 kann die Energieverteilung von feldionisierten Molekülen Aufschluß geben über die Anregung von Molekülzuständen, und in Lit.0.7 wird der Einfluß von Vibrations- und Rotationseffekten auf die Energieverteilung von Feldionen berichtet.

Insbesondere von der Messung des Einsatzpunktes der Energieverteilung ("kritischer Energieverlust") von Feldionen erwartet man Aufschlüsse über molekulare Wechselwirkungen der zu feldionisierenden Teilchen an Festkörperoberflächen (vgl. z.B. Lit.0.2, 0.4, 1.4, 1.8). In diesem Zusammenhang steht die vorliegende Arbeit. Nachdem zunächst theoretische Überlegungen zu Feldionisation und kritischen Energieverlusten von Feldionen berichtet werden, wird der verwendete Versuchsaufbau zur Massen- und (integralen) Energieanalyse von Feldionen erläutert. Danach werden Messungen von kritischen Energieverlusten an Systemen berichtet und diskutiert, bei denen die Hoffnung bestand, im Vergleich von Theorie und Experiment Aufschluß über die zugrundeliegenden Wechselwirkungen zu erhalten:

a) Wolfram-Feldemitter - Edelgase
   Feldionisation
b) Wolfram-Feldemitter - Schwefeldampf
   Feldionisation und Felddesorption von Schwefel

c) Silber-Feldemitter - Schwefeldampf
Feldverdampfung von Silber aus neutral und ionisch gebundenem Zustand

Der besonders übersichtliche Vorgang a) der Feldionisation von Edelgasen aus der Gasphase (Lit.1.13) konnte zur Beurteilung und Einstellung des verwendeten Versuchsaufbaus herangezogen werden.

Die Möglichkeit, mit einer elektrochemischen Festkörperquelle Schwefeldampf mit unterschiedlicher molekularer Zusammensetzung zu erzeugen (Lit.7.3) erlaubte es, an ein und demselben System b) kritische Energieverluste von aus der Gasphase feldionisierten Schwefelmolekeln und von felddesorbierten, durch Oberflächenreaktion entstandenen (Lit.7.6) Schwefelmolekeln zu messen.

Kritische Energieverluste feldverdampfter Silberionen, die von metallischen Feldemittern aus neutral gebundenem Zustand stammen, werden in Lit.1.8 berichtet. Messungen (Lit.9.1) an sulfidierten Silber-Feldemittern, bei denen ausschließlich feldverdampfte Silber-Ionen nachgewiesen werden konnten, lassen auf ionisch an den Feldemitter gebundenes Silber für den Fall c) schließen, über den man aus der Kenntnis des kritischen Energieverlusts der Silber-Ionen weitere Aufschlüsse erwarten konnte.

Schließlich war es von Interesse zu untersuchen, ob der hier verwendete Versuchsaufbau auch zum Studium der Kinetik von Oberflächenreaktionen (vgl. Lit. 8.5) einsetzbar ist.

Bilder, Tabellen und Anhänge befinden sich jeweils am Ende des betreffenden Kapitels bzw. Abschnitts.

Teil I Theoretische Vorbemerkungen

1. Feldionisation und kritischer Energieverlust von Feldionen

1.1 Feldionisation

Ein Elektron mit der Gesamtenergie $E < 0$ möge sich in einem Potentialtopf befinden, in dem es einen stationären Zustand annehmen kann. In Bild 1.1.1 ist am Beispiel des Coulomb-Potentials die potentielle Energie V des Elektrons in Abhängigkeit von seiner Entfernung x vom Ursprung dargestellt. Das Gebiet aller x mit $V(x) > E$ ist für dieses Elektron verboten; es ist gebunden ("Wasserstoff-Atom").

Befindet sich das Elektron zusätzlich in einem äußeren elektrischen Feld F, so werden gegenüber dem feldfreien Fall Aufspaltungen, Verschiebungen, und schließlich Verbreiterungen des Elektronenzustandes beobachtet (Stark-Effekt, vgl. z.B. Lit.1.0). Das Elektron hat jetzt z.B. die potentielle Energie

$$(1) \qquad V(x) = -(1/4\pi\varepsilon_o)(e_o^2/x) + e_oFx \quad \text{(s. Bild 1.1.2).}$$

Für das Elektron sind jetzt die Gebiete $x < x_1$ und $x_2 < x < x_3$ erlaubt (Bild 1.1.2); es nimmt im Atom einen quasistationären Zustand ein, da es grundsätzlich durch das energetisch verbotene Gebiet $x_1 < x < x_2$ tunneln und ein Ion zurücklassen kann (Feldionisation). In Lit.1.1 werden mit der WKB-Näherungsmethode Energien und Halbwertsbreiten von Elektronenzuständen im Wasserstoffatom und deren Lebensdauer, insbesondere nahe der (im Vergleich zum feldfreien Fall herabgesetzten) Ionisationsgrenze berechnet.

Soll die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronenzustände nahe dem Grundzustand merklich groß sein, so muß das äußere elektrische Feld vergleichbar mit dem des Atomkerns sein, das z.B. am Ort der ersten Bohr'schen Bahn im Wasserstoffatom den Wert

(2) $F_K(a) = (1/4\pi\varepsilon_o)(e_o/a^2) \approx 50$ V/Å hat.

Die elektrische Feldstärke F nahe der Oberfläche eines kugelförmigen elektrischen Leiters vom Radius r, der sich auf dem Potential U befindet, beträgt (Lit.1.9)

$$F = (1/r)\cdot U ,$$

ist also bei gegebenem Potential U der Krümmung der Oberfläche (1/r) direkt proportional (vgl. Kap.2). Es besteht damit die Möglichkeit, nahe einer geeignet geformten Metallelektrode ("Feldemitter") elektrische Feldstärken zu erzeugen, die denen in Atomen nahe kommen. Mit den typischen Werten $U = 5\cdot10^3$ V und $r = 5\cdot10^3$ Å ergibt sich eine Feldstärke $F = 1$ V/Å.

Ein Atom befinde sich also in einem hohen elektrischen Feld nahe einer Metalloberfläche, wie in Bild 1.1.3 schematisch dargestellt ist. Ein Elektron wird daher aus dem Atom nur in einen unbesetzten Elektronenzustand im Metall tunneln können, der im allgemeinen energetisch oberhalb der Fermi-Energie des Metalls liegt. Für die Wahrscheinlichkeit P der Feldionisation wird daher gelten (vgl. Lit.1.14):

(3) $$P \sim \sum_e |\langle \psi_e | V(x) | \psi_a \rangle|^2 \delta(E_a - E_e),$$

wobei E_a und E_e die Energien des Anfangs- bzw. Endzustandes ψ_a bzw. ψ_e des Elektrons bedeuten und über die Zahl der Endzustände summiert werden muß. Bei der Feldionisation handelt es sich also um einen Resonanztunnelvorgang. In Bild 1.1.3 ist V(x) (1) noch durch einen Bildkraftterm

$$-(1/4\pi\varepsilon_o)(e^2/4(x + x_G))$$

modifiziert, der die Wechselwirkung des Elektrons mit seinem elektrostatischen Spiegelbild in der Metalloberfläche berücksichtigt und wegen des Korrekturterms x_G bei $x = 0$ in das mittlere Gitterpotential des Metalls V_G übergeht.

Die für den Vorgang des Resonanztunnelns geltende Bedingung ist also eine energetische Übereinstimmung von Anfangs- und Endzustand. Nimmt man den niederstenergetischen unbesetzten Zustand im Metall als unmittelbar über der Fermi-Energie E_F liegend und das Atom im Grundzustand befindlich an, so wird eine Feldionisation des Atoms erfolgen können, wenn es sich mindestens in der Entfernung $x = x_c$ von der Metalloberfläche befindet, bei der gilt:

(4) $\quad e_o F x_c = I - \phi_E \qquad$ (vgl. Bild 1.1.3).

Hier ist der Durchmesser der Potentialbarriere am kleinsten und damit die Tunnelwahrscheinlichkeit am größten, soweit sie vom Potential V(x) bestimmt wird. Nach dem Tunneln des Elektrons gelten für das Ion umgekehrte Potentialverhältnisse; es wird sich vom Feldemitter entfernen. In großem Abstand von diesem wird es (wegen (4) mit $x_c > 0$) die kinetische Energie

(5) $\quad E_{kin} = e_o \cdot U - \Delta E$

haben, wobei U das Potential des Feldemitters ist, und der kleinste vorkommende Wert von ΔE (der Einsatzpunkt der Energieverteilung der Feldionen) als der "kritische Energieverlust" (Lit.1.8) des Feldions bezeichnet wird. Da wegen des Pauli-Verbots ein Tunneln des Elektrons nur in unbesetzte Zustände im Metall erfolgen kann, ist zu erwarten, daß auch bei einer Energieunschärfe des Elektronenzustandes im Atom, bedingt durch seine endliche Lebensdauer (Heisenberg'sche Unschärferelation) der Einsatzpunkt der Energieverteilung der Feldionen ebenso scharf definiert ist wie die Fermi-Energie im Metall.

Nach (3) ergeben sich für die Wahrscheinlichkeit der Feldionisation P weitere relative Maxima bei $E_a = E_e$, deren Höhe mit der Energie allerdings wegen der zunehmenden Dicke der zu durchtunnelnden Barriere abnehmen wird. Entsprechende Maxima in der Energieverteilung von Feldionen (Jason-Peaks) wurden in Lit.1.15 insbesondere bei höheren Feldstärken berichtet und

in Lit.1.3 im Sinne von (3) theoretisch behandelt.

Bild 1.1.1
Potentielle Energie eines Elektrons im Coulomb-Potential ("Wasserstoff-Atom")

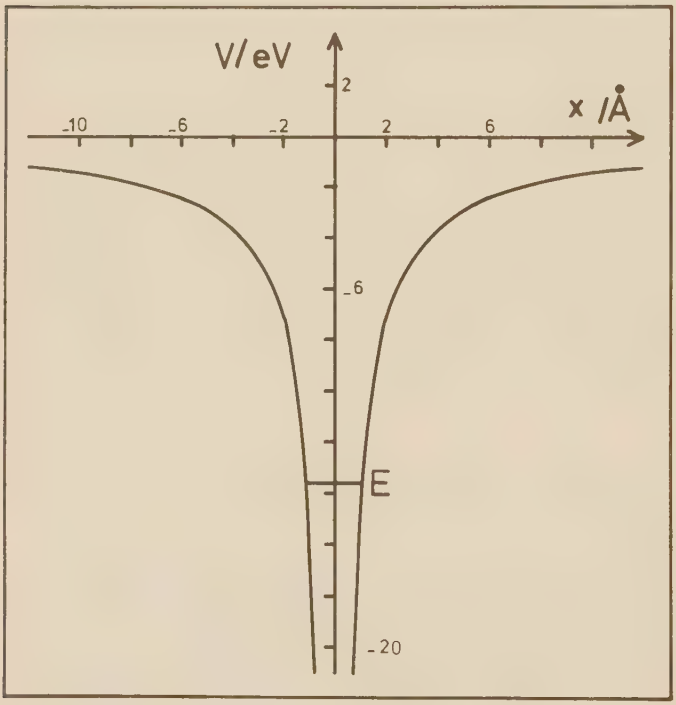


Bild 1.1.2 Potentielle Energie eines Elektrons in Coulomb-Potential und äußerem elektrischen Feld F

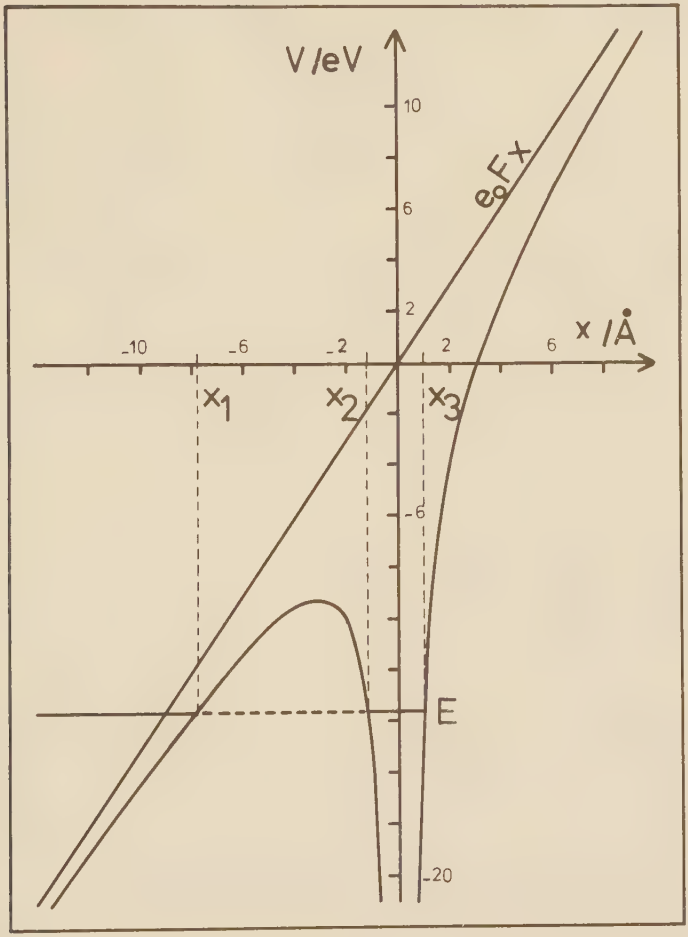
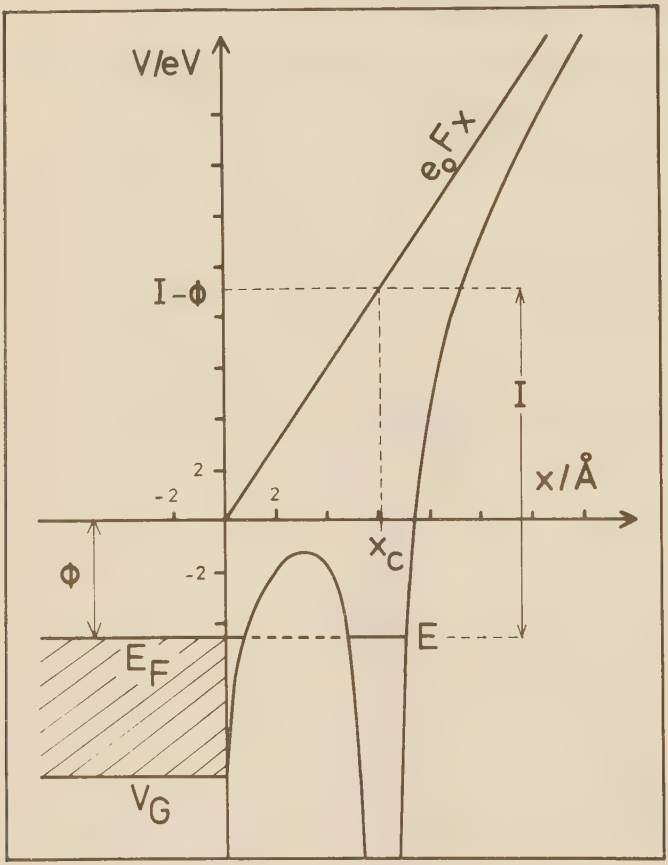


Bild 1.1.3 Potentielle Energie eines Elektrons in Coulomb-Potential und äußerem elektrischen Feld nahe einer Metalloberfläche



I Ionisierungsenergie des Neutralteilchens,
ϕ Austrittsarbeit des Feldemitters, E_F Fermienergie,
V_G mittleres Gitterpotential

Anmerkung: In Lit.O.2 wird zusätzlich die Wechselwirkung des Elektrons mit dem elektrostatischen Spiegelbild des Ions in der Metalloberfläche berücksichtigt.

1.2 Kritischer Energieverlust von Feldionen bei der Feldionisation aus der Gasphase

Die Messung der Energieverteilung der Feldionen soll mit einem Gegenfeldenergieanalysator ("Retarder", vgl. Kap. 5) vorgenommen werden, wie er schematisch im Bild 1.2.1 dargestellt ist. Mit Hilfe dieser Darstellung sei nun erläutert, welcher Wert für den kritischen Energieverlust von aus der Gasphase stammenden, nahe der Oberfläche eines Emitters feldionisierten Teilchen erwartet werden kann (vgl. z.B. Lit.1.8, 1.13).

Ein neutrales Teilchen (Atom, Molekül) befinde sich zunächst in Ruhe nahe dem Retarder; seine thermische Energie von der Größenordnung kT möge dieser Annahme nicht entgegenstehen. Gelangt das Teilchen nun vor den Feldemitter (Schritt 1), so wird es die kinetische Energie E_{kin} gewinnen, die der Polarisationsenergie E_p des Teilchens im elektrischen Feld entspricht:

$$(6) \qquad -E_{kin} = E_p = \mu F + (\alpha/2)F^2 \quad ,$$

wobei μ das permanente Dipolmoment und α die Polarisierbarkeit des Teilchens bedeuten. Gleichzeitig verliert es jedoch die dem Betrage nach gleiche potentielle Energie , so daß die Energiebilanz Null ist. Das Teilchen werde nun elastisch am Feldemitter reflektiert und feldionisiert (Schritt 2), wobei, wie schon erörtert, die Energiebilanz weiterhin gleich Null bleibt (Tunneln des Elektrons). Die Spannung V_B zwischen Feldemitter und Retarder sei nun mit der Batterie B so eingestellt, daß Feldionen mit dem kritischen Energieverlust (d.h. der höchsten kinetischen Energie) dort gerade zur Ruhe kommen (Schritt 3). Zum Transport eines Elektrons vom Emitter zum Retarder (Schritt 4) muß die Energie $e_o \cdot V_B$ aufgewendet werden. Wird jetzt noch das Teilchen wieder neutralisiert (Schritt 5), so wird seine Ionisierungsenergie gewonnen, die Austrittsarbeit ϕ_R des Retarders muß jedoch aufgewendet werden.

Zusammengefaßt:

Schritt	Energie
1	0
2	0
3	0
4	$-e_o V_B$
5	$+I-\phi_R$

(7) insgesamt $-e_o V_B + I - \phi_R = 0$ (Energieerhaltung).

Da V_B gerade so eingestellt ist, daß Teilchen mit dem kritischen Energieverlust ΔE am Retarder gerade zur Ruhe kommen, gilt

(8) $\Delta E = e_o V_B$.

Damit folgt aus (7)

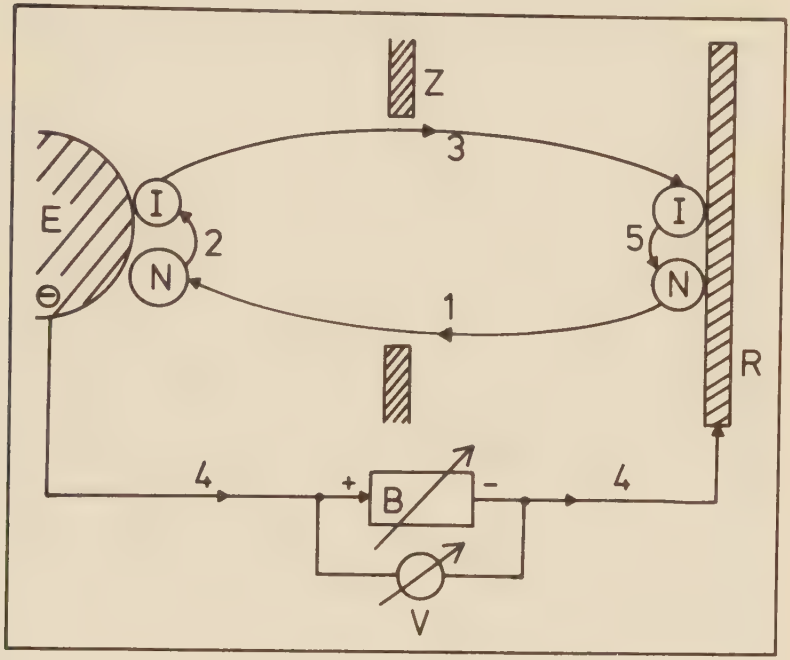
(9) $\Delta E = I - \phi_R$.

Bei vollständiger Akkommodation aller Teilchen am Feldemitter muß dagegen bei Schritt 2 die Bilanz statt Null $+E_p$ lauten, so daß für diesen Fall

(10) $\Delta E = I - \phi_R + E_p$

gelten muß. Befinden sich Gas oder Feldemitter bei erhöhter Temperatur T, so muß möglicherweise ein Term $-E_{th}$ in der Größenordnung von mehreren kT berücksichtigt (Lit.1.16) und ein "Verlaufen" der Fermi-Energie in Betracht gezogen werden.

Bild 1.2.1 Anordnung von Feldemitter-Ziehelektrode-Retarder (schematisch)



E Feldemitter
Z Ziehelektrode
R Gegenfeldenergieanalysator ("Retarder")
B Batterie mit regelbarem Spannungsabgriff
V Voltmeter
N neutrales Teilchen
I ionisiertes Teilchen

1.3 Kritischer Energieverlust von Feldionen bei der Felddesorption aus neutral gebundenem Zustand

Ähnlich wie in Abschn. 1.2 erhält man eine Beziehung für den kritischen Energieverlust von Feldionen, die aus neutralen, an den Feldemitter gebundenen Teilchen entstehen (Felddesorption, oder Feldverdampfung, falls es sich dabei um Teilchen aus dem Material des Feldemitters handelt). Vgl. dazu Lit.1.10, 1.11 und Bild 1.3.1. In der Energiebilanz (7) tritt im Schritt 1 jetzt der Ausdruck $+E_p + \Lambda$ für die Polarisierungs- und die Bindungsenergie des neutralen Teilchens auf, denn dieses wird (im Gegensatz zum Gasteilchen) an die Oberfläche adsorbiert, muß also seine kinetische Energie an den Festkörper abgeben. Λ ist möglicherweise feldstärkeabhängig (Lit.1.8, 1.12). Im Schritt 2 (Feldionisation) kann, abhängig von der Feldstärke , ein Term $-Q(F)$ (Aktivierungsenergie, s. Bild 1.3.1) auftreten, wenn die potentiellen Energien von Neutralteilchen und Ion am Ort der Ruhelage x_o nicht übereinstimmen und das Neutralteilchen an den Ort $x_c > x_o$ gebracht ("aktiviert") werden muß, an dem die Feldionisation erfolgen kann. Die Vorgänge am Retarder sind weiterhin die gleichen wie in Abschnitt 1.2 beschrieben.

Als Energiebilanz ergibt sich dann

$$(11) \qquad 0 = E_p + \Lambda - Q(F) - e_o V_B + I - \phi_R \quad ,$$

oder wegen (8)

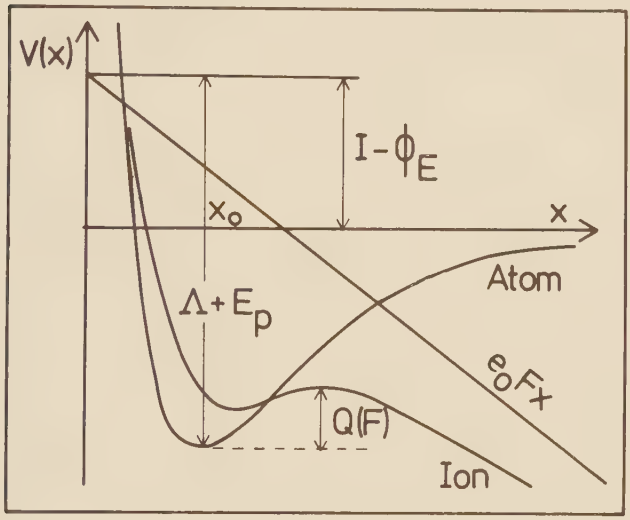
$$(11') \qquad \Delta E = I - \phi_R + \Lambda + E_p - Q(F)$$

für den kritischen Energieverlust felddesorbierter, neutral an die Emitteroberfläche gebundener Teilchen. Nach Bild 1.3.1 nimmt $Q(F)$ einen Wert zwischen Null (bei hoher Feldstärke F) und Λ (bei der Feldstärke Null) an und muß, falls ein Tunneln von Teilchen durch diese Barriere nicht vorliegt,

thermisch aufgebracht werden.

Im Vergleich zum kritischen Energieverlust von Feldionen bei der Feldionisation aus der Gasphase (9) erwartet man nach (11') einen bis zu $\Lambda + E_p$ höheren Energieverlust bei der Felddesorption von neutral adsorbierten Teilchen.

Bild 1.3.1 Potentialdiagramm zur Felddesorption neutral gebundener Teilchen



1.4 Kritischer Energieverlust von Feldionen bei der Feldesorption aus ionisch gebundenem Zustand

Ist die potentielle Energie eines Teilchens nahe der Oberfläche des Feldemitters im ionisierten Zustand kleiner als im neutralen Zustand, so wird es ionisch an die Oberfläche gebunden sein. Dieser Fall kann z.B. eintreten, wenn der Wert von $I - \phi_E$ klein ist (Alkalimetalle, adsorbiert an Wolfram), wenn die potentielle Energie des Ions durch das elektrische Feld weit genug verringert wurde, oder der Feldemitter ohnehin aus einem Ionenkristall besteht. Der in Bild 1.2.1 angegebene Kreisprozeß muß für diesen Fall umgedeutet werden. Im Schritt 1 werde das neutrale Teilchen zunächst ionisiert (I ist aufzubringen), dann am Ort seiner Ruhelage x_o adsorbiert ($\Lambda_I + E_{p,I}$ wird frei) und das Elektron zum Ferminiveau des Feldemitters gebracht ($e_oFx_o + \phi_E$ werden gewonnen). Hierbei können außerhalb der Entfernung x_o Elektron und Ion zusammen immer noch als neutrales Teilchen im elektrischen Feld angesehen werden. Erst zwischen x_o und der Oberfläche ist die Energie e_oFx_o für das Elektron zu berücksichtigen. Im Schritt 2 muß keine Feldionisation mehr erfolgen, es muß jedoch weiterhin, abhängig von der Feldstärke, eine Aktivierungsenergie Q(F) aufgebracht werden, um das Ion zu desorbieren. Die Vorgänge am Retarder sind weiterhin die gleichen, wie in Abschnitt 1.2 beschrieben. Als Energiebilanz ergibt sich damit insgesamt

$$(12) \qquad 0 = -I+\Lambda_I+E_{p,I}+e_oFx_o+\phi_E-Q(F)-e_oV_B-\phi_R+I \quad ,$$

oder mit (8)

$$(12') \qquad \Delta E = -\phi_R+\Lambda_I+E_{p,I}-Q(F)+e_oFx_o+\phi_E \quad \text{(s. (11'))}.$$

$(\phi_E - \phi_R)$ kann dabei als Kontaktpotentialkorrektur betrachtet werden.

In einem elektrostatischen Modell (vgl. Lit.0.2, 1.10, 1.8) wird die potentielle Energie eines Ions nahe einer Metalloberfläche auch angegeben als

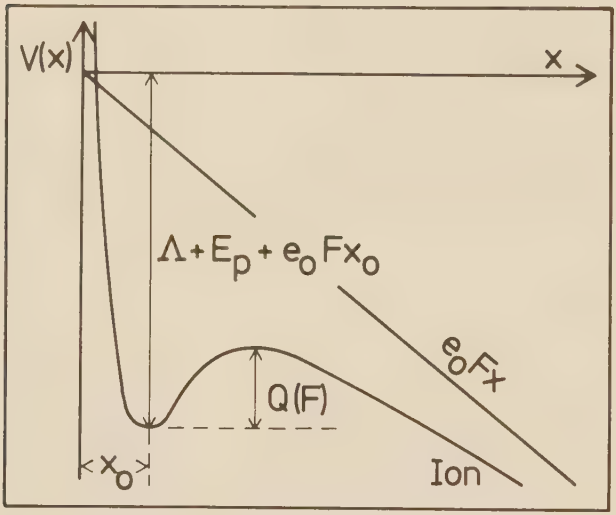
$$V(x) = -(1/4\pi\varepsilon_o)(e^2/4x) - e_oFx \quad . \tag{13}$$

Der bei $x \to 0$ wirksame abstoßende Term möge bei den hier interessierenden Entfernungen x bereits abgeklungen sein. Außerdem seien $\phi_E - \phi_R$ sowie $E_{p,I}$ vernachlässigbar klein. Dann ergibt sich das Maximum von V(x) in (13) und damit der kritische Energieverlust zu

$$\Delta E = (1/4\pi\varepsilon_o)^{1/2}(e^3F)^{1/2} \tag{14}$$

für einfach geladene Ionen. Dieser Ausdruck wird auch als das Maximum der Bildkraftbarriere oder des Schottky-Sattels bezeichnet. Man kann erwarten, daß die Näherung (14) um so besser gilt, je kleiner die Feldstärke und je größer damit die Entfernung des Maximums der Barriere von der Oberfläche ist, falls die potentielle Energie des Ions tatsächlich durch (13) gegeben ist. Es muß jedoch im Erwägung gezogen werden, daß anstelle des Potentialverlaufs (13) ein für kleinere x durch kovalente und van-der-Waals-Anteile abgesenkter Verlauf wirksam sein kann.

Bild 1.4.1 Potentialdiagramm zur Felddesorption ionisch gebundener Teilchen



2. Die elektrische Feldstärke an Feldemittern

Die elektrische Feldstärke F an der Oberfläche einer elektrisch geladenen metallischen Kugel vom Radius r, die sich auf dem Potential U befindet, beträgt

$$F = (1/r) \cdot U \quad ;$$

die Feldstärke ist proportional der Spannung, die an der Kugel liegt. Die tatsächliche Form eines Feldemitters weicht von der Kugelgeometrie ab (Lit.2.5). Der Proportionalitätsfaktor zwischen Spannung und Feldstärke wird also $\beta \neq (1/r)$ sein. Im folgenden sei eine Möglichkeit beschrieben, einen mittleren Wert von β ohne genaue Kenntnis der Geometrie des Feldemitters zu bestimmen.

2.1 Feldelektronenemission

Eine Potentialmulde von der Form (Bild 2.1.1)

$$V(x) = \begin{cases} -V_G & \text{für } x < 0 \\ 0 & \text{für } x \geqslant 0 \end{cases}$$

möge bis zur Höhe $-E_F$ vollständig mit Elektronen der Masse m und Ladung -e angefüllt sein. Dieses Modell gibt in einfachster Form die Verhältnisse eines metallischen Festkörpers wieder, der am Ort x = 0 eine Grenzfläche zum Vakuum hat, dessen Gitterpotential im Mittel den Wert $-V_G$ annimmt und dessen Leitungselektronen bei der Temperatur 0 K alle Zustände von $-V_G$ bis zur Höhe der Fermi-Energie $-E_F$ vollständig besetzen. Die Differenz $|V_G| - |E_F| =: \phi$ wird als Austrittsarbeit bezeichnet. Sie muß mindestens aufgewendet werden, um ein Elektron die Potentialstufe bei x = 0 in Richtung wachsender x überwinden zu lassen.

Greift nun an der Metalloberfläche ein elektrisches Feld der Größe F an, so daß V(x) für $x \geqslant 0$ die Form

$$V(x) = -eFx$$

annimmt, so erkennt man (Bild 2.1.2), daß die Elektronen am Übergang in das Gebiet $x \geqslant 0$ nicht mehr durch eine unendlich ausgedehnte Potentialstufe, sondern durch einen Potentialwall der endlichen Breite

$$\Delta x = E/eF$$

gehindert werden, wenn ihre kinetische Energie E beträgt mit

$$-V_G \leqslant E \leqslant -E_F$$

Diesen Potentialwall können die Elektronen mit einer Wahrscheinlichkeit D(E) durchdringen (Tunneleffekt, Gamow 1928; vgl. z.B. Lit.2.3):

$$D(E) \approx \exp\left\{-(2/\hbar)(2m)^{1/2} \int_{x=0}^{x=\Delta x} (V(x) - E)^{1/2}\, dx\right\}$$

$$= \exp\left\{-(4/3)(2m)^{1/2}(\hbar eF)^{-1} E^{3/2}\right\} .$$

Ist nun die Zahl der Elektronen, die in der Zeiteinheit mit der Energie E in positiver x-Richtung auf den Potentialwall auftreffen N(E), so läßt sich die Stromdichte J der feldemittierten Elektronen bestimmen:

$$J = e \int_{\text{alle } E} N(E)\, D(E)\, dE \quad .$$

Als Teilchen mit halbzahligem Spin gehorchen die Elektronen der Fermi-Dirac-Energieverteilung. Aus dieser folgt für N(E) (s. z.B. Lit.2.4, O.1) in x-Richtung:

$$N(E) = ((4\pi mkT)/h^3) \ln\left\{1 + \exp\left(-(\phi - E)/kT\right)\right\} \quad .$$

Damit erhält man die Stromdichte J, "Fowler-Nordheim-Gleichung"

$$J = (e^3F^2)/(8\pi h\phi) \exp((-4(2m)^{1/2}\phi^{3/2})/(3\hbar eF)) .$$

Bild 2.1.1 Potentielle Energie V(x) eines Elektrons nahe einer Metalloberfläche. E_F = Ferminiveau, V_G = mittleres Gitterpotential

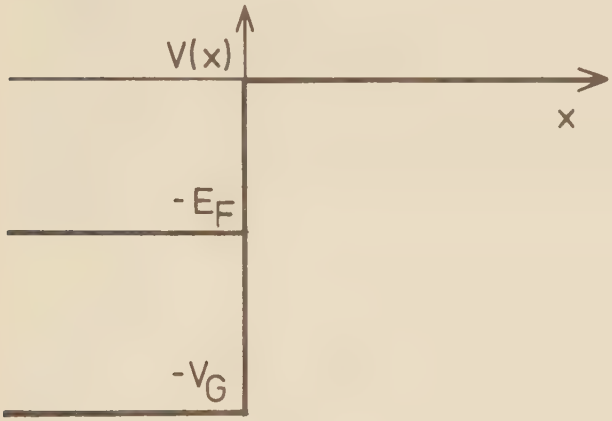
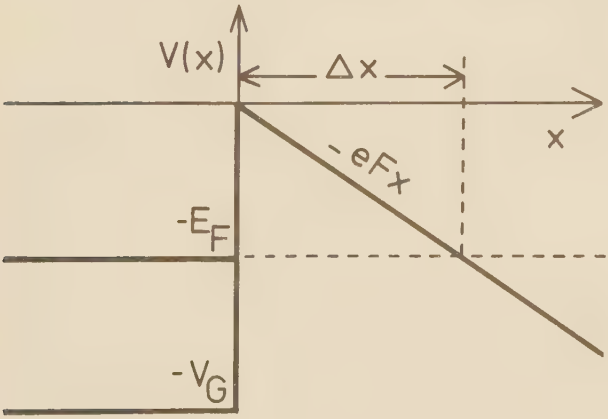


Bild 2.1.2 Potentielle Energie V(x) eines Elektrons nahe einer Metalloberfläche mit äußerem elektrischen Feld



2.2 Fowler-Nordheim-Gerade und Feldstärkebestimmung (Lit.2.1, 2.2)

Geht man in der Fowler-Nordheim-Gleichung zu den experimentell direkt zugänglichen Größen $I = A \cdot J$ und $U = F/ß$ über (I Gesamtstrom, A emittierende Fläche) und trägt in einer graphischen Darstellung die Größe $\log_{10}(I/U^2)$ über der Größe $10^4/U$ auf (wo bei I in Ampère und U in Volt angegeben werden), so erhält man eine Gerade. Diese "Fowler-Nordheim-Gerade" hat die Steigung

$$a = (-2{,}98 \cdot 10^{-5} \cdot \phi^{3/2})/ß \quad .$$

Bei bekannter Austrittsarbeit ϕ des Feldemitters (gemessen in eV) ergibt sich der Proportionalitätsfaktor ß zu

$$ß = (-2{,}98 \cdot 10^{-5} \cdot \phi^{3/2})/a \quad \text{in } Å^{-1} \quad .$$

In Lit.2.1 wird der Einfluß der Wechselwirkung des Elektrons mit seinem elektrostatischen Spiegelbild in der Metalloberfläche betrachtet. Im Ausdruck für die potentielle Energie des Elektrons (Bild 2.1.1) tritt zusätzlich ein Term $-(1/4\pi\varepsilon_0)(e^2/4x)$ für $x > 0$ auf (der noch so modifiziert werden muß, daß er für $x \longrightarrow 0$ sinnvolle Werte annimmt; vgl. z.B. Lit.0.1, 0.2, 2.1, J.R. Smith in 2.6). Für die Steigung a ergibt sich ein Korrekturfaktor, der meist nahe bei 1 liegt (Lit.2.1).

Vorausgesetzt wurden eine glatte Oberfläche A und eine Temperatur T des Feldemitters von 0 K, Bedingungen , die im Experiment in ausreichender Näherung erfüllt sein können. Der Wert von ß kann, abhängig von der Mikrostruktur der Oberfläche des Feldemitters (unterschiedliche Austrittsarbeiten verschiedener Kristallflächen, lokal stark erhöhte Oberflächenkrümmung) lokal verschiedene Werte annehmen, die von dem aus der Messung bestimmten mittleren Wert abweichen.

Ein besonderer Vorteil für das Experiment liegt darin, daß mit feldemittierten Elektronen auf verhältnismäßig einfache, direkte Weise ein vergrößertes Abbild der Oberfläche des Feldemitters erzeugt werden kann, mit dessen Hilfe sich ihre Homogenität und ihr Bedeckungsgrad beurteilen läßt. Erfolgt die Messung des Proportionalitätsfaktors ß an einer homogenen, unbedeckten Spitze, so wird dem mit Hilfe von ß aus der am Feldemitter anliegenden "Ziehspannung" bestimmten Feldstärke eine Genauigkeit von etwa 20% zugeschrieben (Lit.0.2).

Teil II Experimentelle Grundlagen und Aufbau der Apparatur

3. Vakuumanlage und Gaseinlaßsystem

3.1 Teilcheneinfallsrate, Oberflächenplätze und Bedeckungszeiten

Die Zuverlässigkeit oberflächenphysikalischer Messungen hängt wesentlich davon ab, wie frei von Bedeckungen die untersuchten Oberflächen sind oder wie gut Bedeckungen definiert sind.

Ein Rezipient enthalte ein Gas, bestehend aus Teilchen der Masse μ kg, bei einem Druck von P Nm^{-2} und einer Temperatur von T K. Die kinetische Gastheorie liefert dann für die Teilcheneinfallsrate ν die Beziehung (Lit.3.4)

$$\nu = (2\pi\mu kT)^{-1/2} \cdot P \qquad (s^{-1}m^{-2}) \; .$$

In Tabelle 3.1.1 sind die Einfallsraten für einige Teilchenarten bei T = 300 K und P = 1 Nm^{-2} aufgeführt, Bild 3.1.1 zeigt die Druckabhängigkeit der Teilcheneinfallsrate für die beiden extremen Beispiele aus Tabelle 3.1.

Um eine Vorstellung davon zu erhalten, wann eine Oberfläche, d.h. Grenzfläche zwischen Festkörper und Vakuum, als bedeckt angesehen werden kann, ist in Tabelle 3.1.2 die Flächendichte der Teilchen in einigen hier interessierenden Kristallflächen von Wolfram und Silber angegeben (vgl. Lit.3.2). Aus den Beispielen ist ersichtlich, daß man eine Flächendichte von etwa 10^{19} Teilchen pro Quadratmeter annehmen kann. Betrachtet man eine Oberfläche dann als vollständig bedeckt, wenn auf jedes Oberflächenteilchen ein aus der Gasphase adsorbiertes Teilchen entfällt ("Monolage"; eine Definition, die insbesondere bei dichtgepackten Flächen sinnvoll ist), so erkennt man aus der Darstellung in Bild 3.1.1, daß dies (ein Haftkoeffizient von 1 vorausgesetzt) bei einem Druck

von 10^{-3} bis 10^{-4} Nm^{-2} innerhalb einer Sekunde der Fall sein wird.

Nimmt man einen realistischeren Haftkoeffizienten von 10^{-1} an, so folgt für die Zeit, in der eine Monolage aufgebaut wird

$$t = \text{konst.} \cdot P^{-1} \quad ,$$

wobei konst. etwa zwischen 10^{-5} und 10^{-4} $sN^{-1}m^2$ liegt. Für einen Druck von $P = 10^{-7}$ Nm^{-2} ergibt sich z.B. $t = 10^2$ bis 10^3 s.

Man erkennt, aus welchen Gründen der Stand der Oberflächenphysik bisher wesentlich vom Stand der Vakuumtechnik mitbestimmt wurde.

Tabelle 3.1.1

Teilcheneinfallsraten bei T = 300 K und P = 1 Nm^{-2}

Teilchenart	Masse/10^{-27} kg	$(\upsilon/10^{22})/s^{-1}m^{-2}$
H_2	3,35	10,7
N_2, CO	46,5	2,88
S_6	321,6	1,08
Hg	334,0	1,07
S_8	428,8	0,947

Tabelle 3.1.2 Oberflächenplätze

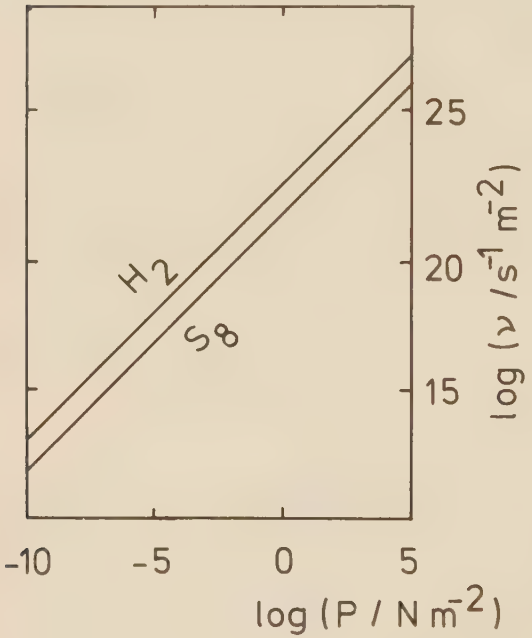
Wolfram (W): kubisch-raumzentriertes Gitter, a = 3,16 Å

Fläche	Flächendichte der Teilchen
(100)	$1/9{,}98$ Å^2 = $10^{19}/m^2$
(110)	$2/14{,}1$ Å^2 = $1{,}41 \cdot 10^{19}/m^2$
(111)	$0{,}5/8{,}63$ Å^2 = $0{,}58 \cdot 10^{19}/m^2$

Silber (Ag): kubisch-flächenzentriertes Gitter, a = 4,08 Å

(100)	$2/16{,}65$ Å^2 = $1{,}2 \cdot 10^{19}/m^2$
(110)	$2/23{,}6$ Å^2 = $0{,}85 \cdot 10^{19}/m^2$
(111)	$2/14{,}4$ Å^2 = $1{,}39 \cdot 10^{19}/m^2$

Bild 3.1.1 Teilcheneinfallsrate in Abhängigkeit vom Druck bei T = 300 K



3.2 Aufbau der Vakuumanlage und des Gaseinlaßsystems

Der Aufbau ist schematisch in Bild 3.2.1 dargestellt. Verwendet wurde ein Rezipient[1] aus rostfreiem, nichtmagnetischem Stahl, versehen mit kupfergedichteten Metallschneidenflanschen und Metall-Keramik-Spannungsdurchführungen. Die Verwendung einer Turbomolekularpumpe[2] und von Ionengetterpumpen ermöglichte die Erzeugung eines treibmittelfreien Vakuums. Nach Ausheizen des Versuchsaufbaus auf etwa 450 K für 8 Stunden (zur Verringerung der Verweilzeit $\tau \sim \exp(\Delta/kT)$, Lit.3.3, von Gasteilchen an der Wandung) wurden folgende Drücke erreicht:

vor der zweistufigen Drehschieberpumpe	10^{-1} Nm^{-2}
vor der Öldiffusionspumpe	$6 \cdot 10^{-3}$ Nm^{-2}
im Rezipienten	$5 \cdot 10^{-8}$ Nm^{-2} .

Im Restgas traten hauptsächlich die Massen 28 und 44 auf (nachgewiesen mit dem Quadrupolmassenfilter, vgl. Kap. 4), also die für Stahlrezipienten typischen Gase CO und CO_2. Zusätzlich ist die Anwesenheit von H_2 anzunehmen, dessen Masse außerhalb des Bereichs des verwendeten Massenspektrometers liegt. Zum Gaseinlaß wurden Ventile mit einstellbarer Leckrate benutzt. Die verwendeten Gase[3] hatten eine Reinheit von 99,8%.

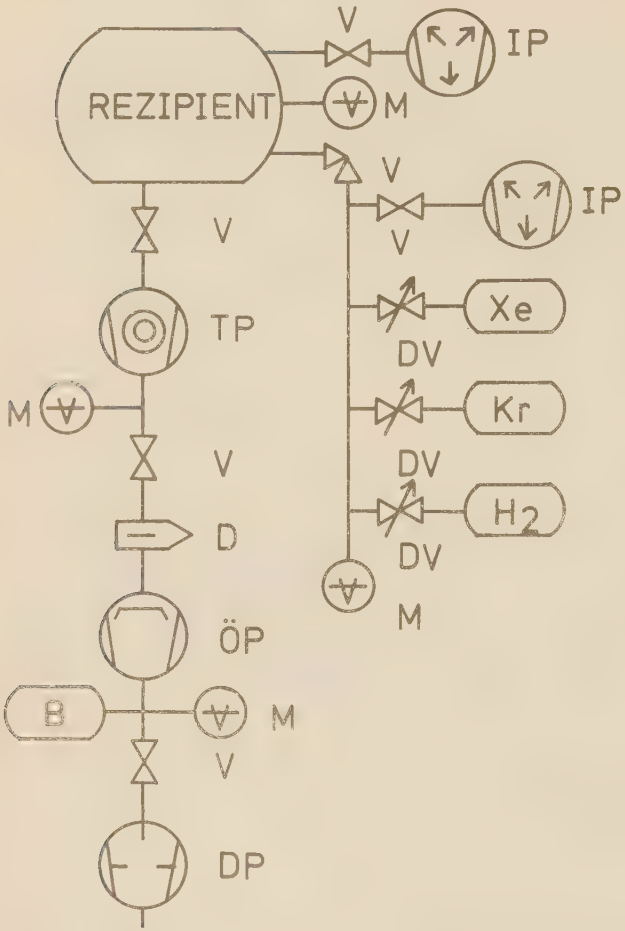
---

1) Hersteller: Werkstatt d. Fritz-Haber-Instituts

2) Pfeiffer T P U 200

3) Messer-Griesheim

Bild 3.2.1 Vakuumanlage und Gaseinlaßsystem



B: Vorvakuumbehälter; D: Dampfsperre; DP: zweistufige Drehschieberpumpe; DV: Dosierventil; IP: Ionengetterpumpe 15 l/s; M: Vakuummeßröhre; ÖP: Öldiffusionspumpe 30 l/s; TP: Turbomolekularpumpe 200 l/s; V: Ventil.

4. Quadrupolmassenfilter

4.1 Anmerkungen zur Theorie des Quadrupolmassenfilters

Ein elektrisch geladenes Teilchen mit der Ladung e und der Masse m möge sich in einem kartesischen Koordinatensystem kräftefrei in Richtung der z-Achse bewegen. Befindet es sich dabei in einem hyperbolischen Potential der Form

$$(1) \qquad \phi(\vec{r}) = \pm \phi_o((x^2/2r_o^2) - (y^2/2r_o^2)),$$

so erkennt man, daß es sowohl in x- als auch in y-Richtung einem linearen Kraftgesetz unterliegt:

$$(2) \qquad F_x = eE_x = -e(\partial \phi(\vec{r})/\partial x) = -(e\phi_o/r_o^2)x$$

$$F_y = +(e\phi_o/r_o^2)y \quad .$$

Wählt man ϕ_o zeitabhängig periodisch,

$$(3) \qquad \phi_o = (U - V\cos\omega t),$$

so ist es anschaulich klar, daß das Teilchen zu erzwungenen Schwingungen angeregt werden kann. Die Bewegungsgleichungen des Teilchens in x- und y-Richtung lauten (unter Beachtung des Newton'schen Axioms $\vec{F} = m\ddot{\vec{r}}$):

$$(4x) \qquad (d^2x/dt^2) + (e/m)(1/r_o^2)(U - V\cos\omega t)x = 0$$

$$(4y) \qquad (d^2y/dt^2) - (e/m)(1/r_o^2)(U - V\cos\omega t)y = 0$$

$$(4z) \qquad (d^2z/dt^2) = 0$$

Schreibt man zusammenfassend:

$$(5) \qquad a: = 4(e/m)(1/\omega^2)(1/r_o^2)U \quad ,$$

(5') $\quad q := 2(e/m)(1/\omega^2)(1/r_o^2)V$

und substituiert noch

(6) $\quad 2\zeta := \omega t \quad ,$

so lautet z.B. Gleichung (4x) umgeschrieben

$$(d^2x/d\zeta^2) + (a - 2q \cos 2\zeta)x = 0 \quad ,$$

und ist in dieser Form direkt vergleichbar mit der Standardform der Mathieu-Gleichung (einer speziellen Form der Hill-Gleichung). Diese wird z.B. in Lit.4.3 und Lit.4.2 behandelt und ihre Lösungen werden in geschlossener Form angegeben und diskutiert. In Lit.4.1a werden numerisch berechnete Lösungen in Abhängigkeit von verschiedenen Anfangsbedingungen graphisch aufgetragen (Teilchentrajektorien).

Wesentlich für den Fall des Massenfilters ist die Existenz zweier Klassen von zeitlich periodischen Lösungen: solcher mit endlicher und mit unbegrenzter Elongation der Teilchen. Diesen entsprechen verschiedene Gebiete in der a-q-Ebene (vgl. Lit.4.2 Kap.V, Lit.4.1a). Ein Teilchen wird dann das Quadrupolfeld in z-Richtung durchqueren können, wenn seine Elongation sowohl in x- als auch in y-Richtung endlich bleibt. In einem solchermaßen "doppelt stabilen" Gebiet in der a-q-Ebene entspricht bei konstantem ω(r_o möge ohnehin konstant sein) ein bestimmtes Paar (U, V) einem bestimmten Verhältnis von Ladung zu Masse e/m der Teilchen mit stabilen Bahnen, während Teilchen mit anderen e/m-Verhältnissen instabile Bahnen durchlaufen. Haben alle Teilchen die gleiche Ladung, wie es bei der Feldionisation meist der Fall ist, so erfolgt Massenselektion ("Massenfilter"). Aus der Form des (durch die Wahl der Parameter U, V, ω , r_o festgelegten, bezüglich $|a|$ und $|q|$ kleinsten) Stabilitätsbereiches ergibt sich eine Gegenläufigkeit von Massenauflösung und Transmission des Quadrupolmassenfilters (Lit.4.1a), so daß zwischen hohen

Werten beider Größen ein Kompromiß gewählt werden muß.

4.2 Aufbau des verwendeten Quadrupolmassenfilters

Das Potentialfeld (1) wird im realen Fall von vier Elektroden erzeugt, deren Oberflächen sich am Ort der Äquipotentialflächen $\phi(\vec{r}) = \pm \phi_o$ befinden. Schon dies bedeutet eine entscheidende Abweichung vom Idealfall: die Elongationen der Teilchen müssen nicht nur endlich, sondern sogar von der Größenordnung r_o sein, sollen diese den Massenfilter ungehindert durchlaufen. Ferner haben die verwendeten Elektroden notwendigerweise eine endliche Länge; neben Defokussierungseffekten an den Elektrodenenden (die bei gleicher Teilchenenergie mit der Wurzel der Masse zunehmen) hat dies eine endliche Verweildauer der Teilchen im Quadrupolfeld von

$$(7) \qquad n = (L \cdot f)/(1{,}389 \cdot 10^4 (E/\mu)^{1/2}), \qquad (f = \omega/2\pi),$$

ausgedrückt in Vielfachen der Wechselspannungsperiode 1/f zur Folge. Dabei ist L die Elektrodenlänge in m, E die kinetische Energie der Teilchen in eV und μ ihre Masse in amu. Im vorliegenden Fall sind L = 1/4 m und $f = 1{,}5 \cdot 10^6$ Hz. In Bild 4.2.1 ist n für verschiedene Massen in Abhängigkeit von E aufgetragen. Bei den in Lit.4.1a für verschiedene Anfangsbedingungen berechneten Teilchentrajektorien ergibt sich eine minimale Verweilzeit in der Größenordnung von n = 10, um eine Massenanalyse der Teilchen zu gewährleisten. Aus Bild 4.2.1 erkennt man, daß dazu E in der Größenordnung von 10 eV liegen muß. Ein guter Kompromiß zwischen Massenauflösung und Transmission ergab sich bei $E \approx 15$ eV. Die Halbwertsbreite eines Massenpeaks war dabei etwas größer als ein amu im gesamten Meßbereich von etwa 5 bis 260 amu. Weiterhin werden die Äquipotentialflächen $\phi(\vec{r}) = \pm \phi_o$ im vorliegenden Fall durch Verwendung von Elektroden mit kreisförmigem Querschnitt angenähert, ein Umstand, der nach Lit.4.1 Einfluß auf die Form

der Massenpeaks hat.

Der Aufbau des verwendeten Massenfilters[1] mit Elektronenstoßionenquelle, Eingangsionenoptik und Teilchennachweissystem ist in Bild 4.2.2 schematisch dargestellt. Die Ionenquelle ist mit einer Bohrung versehen, die den Einschuß von Feldionen in das System gestattet. Zum Nachweis der analysierten Ionen wurde der Kanal-Sekundärelektronenvervielfacher ("Channeltron") verwendet. Er befand sich zur Untergrund-Unterdrückung um 90° gegen die optische Achse des Systems geneigt (Vgl. Kap. 6).

1) S-Q 156, Riber S.A.

Bild 4.2.1 Verweilzeit der Teilchen im Stabsystem des Quadrupolmassenfilters in HF-Perioden n (Formel (7))

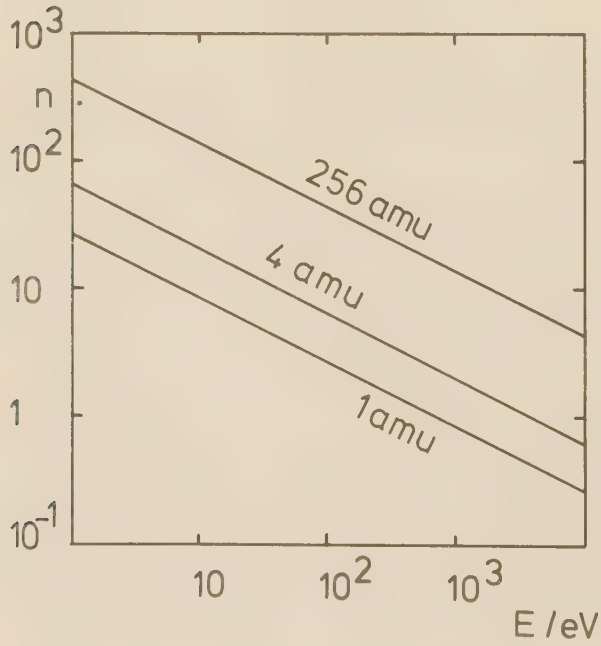
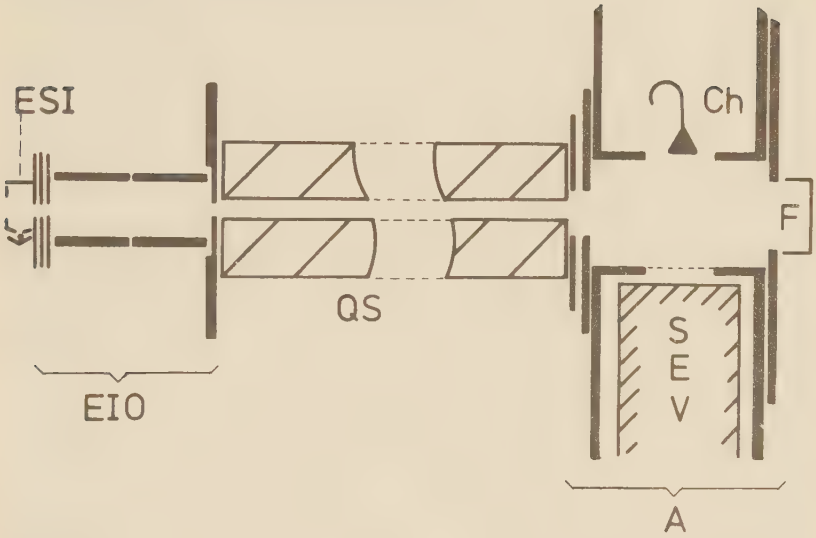


Bild 4.2.2 Quadrupolmassenfilter,
Längsschnitt (schematisch) durch das Gerät



ESI	Elektronenstoßionenquelle
EIO	Eingangsionenoptik
QS	Quadrupolstabsystem, zwei der vier Stäbe abgebildet; Länge 25 cm, Durchmesser 15 mm
Ch	Channeltron
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher (11 Dynoden)
F	Faraday-Becher
A	90^{o}-Ablenksystem

5. Ionenoptisches System

Der Versuchsaufbau soll so beschaffen sein, daß damit sowohl Masse als auch Energieverteilung feldionisierter Teilchen bestimmt werden kann.

Die zur Feldionisation von Atomen und Molekülen erforderliche elektrische Feldstärke in der Größenordnung von 1 V/Å kann am Feldemitter durch Anlegen einer Spannung in der Größenordnung von 10^3 V zwischen diesem und einer Gegenelektrode erzielt werden. Aus einer derartigen Feldionenquelle erhält man einen "Strahl" von Feldionen, die von einem kleinen (etwa $4 \cdot 10^5$ Å^2), stark gekrümmten Oberflächenbereich des Feldemitters ausgehen, kinetische Energien in der Größenordnung 10^3 eV besitzen und in einen Kegel mit einem Öffnungswinkel von bis zu 120° emittiert werden (s. Lit.03 und 5.6).

Von dem zur Massenanalyse der Teilchen verwendeten Quadrupolmassenfilter können hingegen nur Ionen mit kinetischen Energien in der Größenordnung 10 eV analysiert werden (s. Kap. 4), und im Interesse einer möglichst hohen Transmission ist es erforderlich, dem Stabsystem des Massenfilters einen achsennahen Strahl geringer Divergenz zuzuführen (Lit. 5.5). Obwohl im Quadrupolfeld des Massenfilters in Richtung seiner Achse (z-Richtung) in erster Näherung keine Kräfte auf die Teilchen wirken, muß doch mit einer Änderung der kinetischen Energie der Teilchen beim Durchqueren des Massenfilters gerechnet werden (Lit.5.4).

Mit einem Gegenfeldenergieanalysator läßt sich die integrale Verteilung der kinetischen Energien geladener Teilchen bestimmen, die senkrecht auf die Oberfläche der felderzeugenden Elektrode ("Retarder") auftreffen. Für die Energie E_{kin} der Teilchen mit der Ladung e, der Masse m und dem Impuls $\vec{p}$, die auf den Retarder auftreffen, wenn dieser auf dem Potential U liegt, gilt die Bedingung

$$(1) \qquad E_{kin} \geq (\vec{p} \bullet \vec{n})^2 / 2m > e \cdot U \; ;$$

dabei ist $\vec{n}$ die Flächennormale am Ort des Auftreffens des Teilchens. Die gemessene Energieverteilung wird dann und nur dann der wahren entsprechen, wenn alle Teilchen normal zur vom Retarder definierten Äquipotentialfläche auftreffen, z.B. wenn ein Parallelstrahl senkrecht auf eine ebene Gegenelektrode trifft. Ist diese Bedingung mindestens für einige Teilchen stets erfüllt, so wird mindestens der Einsatzpunkt der Energieverteilung (d.h. der maximale Energiewert) dem wahren Wert entsprechen, während die Steilheit ihres Anstieges abnehmen wird. Eine früh einsetzende, steil ansteigende Verteilung wird der wahren näher kommen als eine spät einsetzende, flach ansteigende.

Aus dem eben gesagten ergeben sich Reihenfolge und Aufgaben der einzelnen Teile des Versuchsaufbaus:

. Feldionenquelle: Feldionisation von Teilchen nahe/auf der Oberfläche des Feldemitters
. Einzellinse: Fokussierung des Ionenbündels
. Gegenfeldenergieanalysator: Retardierung der Feldionen
. Massenfilter: Massenanalyse und Nachweis der Feldionen .

Der Gegenfeldenergieanalysator kann hier zwei Aufgaben in einem erfüllen: Retardieren der Feldionen zur integralen Energieanalyse und zur Massenanalyse im Quadrupolfilter, sofern er für diejenigen Ionen transparent ist, deren kinetische Energie der Bedingung (1) genügen. Im folgenden sollen die einzelnen Teile des Versuchsaufbaus näher beschrieben werden (vgl. Bilder 5.1, 5.2 am Schluß dieses Kapitels).

5.1 Die Feldionenquelle

besteht aus dem Feldemitter, einem feinen, durch Ätzen gespitzten Draht (s. Teil III), der einer scheibenförmigen Elektrode mit mittlerer Apertur gegenübersteht. Diese "Ziehelektrode" ist auf der Vorderseite mit einer Leuchtschicht versehen (bestehend aus (Zn:Cd)S:Ag mit H_3PO_4 als Haftmittel),

so daß diese Anordnung auch als Feldelektronenmikroskop verwendbar ist (vgl. Kap. 2). Gehaltert wird die Ziehelektrode an einer bis $1{,}5 \cdot 10^4$ Volt belastbaren Spannungsdurchführung. Die Mitte ihrer Apertur liegt im Brennpunkt der sich anschließenden Einzellinse. Während das Potential der Ziehelektrode stets passend gewählt werden muß, so daß abhängig von Emittergeometrie und Art der zu ionisierenden Teilchen eine geeignete Feldstärke am Emitter herrscht, liegt das Emitterpotential stets konstant bei +20 V. Dieses bestimmt, abzüglich des "Energieverlusts" der Teilchen beim Prozeß der Feldionisation, deren kinetische Energie im Quadrupolmassenfilter, die demnach in der Größenordnung von 10 eV liegt (Kap. 4).

5.2 Die Einzellinse

Das aus der Feldionenquelle stammende, divergente Ionenbündel soll, wenigstens in erster Näherung, zu einem Parallelstrahl fokussiert werden, und zwar möglichst unabhängig von Masse und Energie der Ionen. Diese Anforderungen können näherungsweise von einem elektrostatischen Elektrodensystem erfüllt werden: nach Lit.5.1 von einer symmetrischen Dreielektrodenanordnung in Zweipolschaltung, deren Eigenschaften (Lit.5.2) experimentell bestimmt worden sind. Bei einer derartigen Einzellinse ist die Brennweite f konstant und durch ihre geometrischen Verhältnisse (Linsenhöhe h sowie Dicke d und Apertur b der mittleren Elektrode) bestimmt, sofern das Potential der mittleren Elektrode der "Teilchenrestenergie" entspricht (brennweitenachromatische Einzellinse). Im vorliegenden Fall ist es erforderlich, daß die Brennpunkte außerhalb der Linse liegen, um diese als Objektiv verwenden zu können; der vordere insbesondere in der Mitte der Apertur der Ziehelektrode. Es wurde ein Wert von $f/h = 0{,}6$ gewählt. In diesem Bereich gilt nach Lit.5.2 $b/h \approx d/h \approx (2f/h) - 1/2$. Der Aufbau der Einzellinse ist in Bild 5.1 angegeben.

Da die Teilchenrestenergie wegen des Energieverlusts der Feldionen nicht dem Emitterpotential entspricht, wurde die mittlere Elektrode der Einzellinse geerdet. Bei Änderungen des Potentials der Ziehelektrode mußte, um maximale Transmission des Systems zu erreichen, das Potential der äußeren Elektroden (Bild 5.1.a) in geringem Maße nachgeführt werden (Bild 5.4).

5.3 Der Gegenfeldenergieanalysator (Retarder)

muß , wie oben erwähnt (vgl. Lit.5.4), vor dem Massenfilter liegen, daher also für Ionen, die die Bedingung (1) erfüllen, transparent sein. Um andererseits eine möglichst ebene Äquipotentialfläche zu erhalten, wurde als Elektrodenmaterial ein feinmaschiges Metallnetz verwendet (quadratische Maschen; in der ersten Konstruktion, Bild 5.1, aus Nickel, "Gitterkonstante" 50 µm, Flächenbedeckung 65%, in der zweiten Konstruktion, Bild 5.2, aus Gold, "Gitterkonstante" 50 µm, Flächenbedeckung 40%). Die Elektrodenanordnung wurde zunächst in Anlehnung an Lit.5.3 gewählt, wie in Bild 5.1 angegeben. Dabei war das Potential der ersten Retarderelektrode R1 bei maximaler Transmission etwa halb so groß wie das der äußeren Elektroden der Einzellinse. Die Gegenfeldenergieanalyse der Feldionen wurde mit dem Potential der Elektrode R2 vorgenommen (s. Kap. 6).

Eine Messung des "kritischen Energieverlusts" von Xenon-Ionen (Gasphasen-Ionisation) zeigte dessen Abhängigkeit vom Potential der Elektrode R1 (Bild 5.3) in Übereinstimmung mit Lit.5.7, wo ähnliche, jedoch stärkere Abhängigkeiten berichtet werden. Eine solche Abhängigkeit ist dann zu erwarten, wenn bei konstantem kritischen Energieverlust der Teilchen ein wachsender Durchgriff eines benachbarten (negativen) Potentials durch Erhöhen des Analysatorpotentials ausgeglichen werden muß, um die Teilchen weiterhin zu retardieren. (Der kritische Energieverlust der Teilchen entspricht dabei der

Potentialdifferenz zwischen Feldemitter und Retarder, und diese wird kleiner.) Aus Bild 5.3 kann demnach durch Extrapolation von U(R1) gegen Null der "wahre" Wert des kritischen Energieverlusts der Xenon-Feldionen bezüglich des Durchgriffs dieses Potentials auf den Retarder bestimmt werden. Die ebengenannten Beobachtungen gaben Anlaß zur Konstruktion der in Bild 5.2 dargestellten Form des Energieanalysators: ein Doppelnetz (Material Gold, s.o.), weitgehend abgeschirmt zwischen zwei geerdeten Elektroden, definiert eine Äquipotentialfläche, den Ort der integralen Energieanalyse der Feldionen. Einflüsse der Durchgriffe benachbarter Potentiale auf die Messung des kritischen Energieverlusts von Feldionen waren kleiner als dessen Meßfehler von wenigstens ±0,05 eV.

Zur Bestimmung der Austrittsarbeit des Retarders, die von der reinen Goldes mit unbedeckter Oberfläche (Lit.5.8) abweichen wird, wurde die Energieverteilung der von einem Wolfram-Feldemitter bei 300 und 80 K emittierten Feldelektronen gemessen (Bild 5.5). Ihr Nachweis erfolgte mit einem zwischen Retarder und Erde geschalteten Amperemeter (Spannungsabfall $\leqslant$ 1 mV); das Potential des Feldemitters wurde variiert. Das Potential der Ziehelektrode lag bei 2,6 kV und der am Feldemitter gemessene gesamte Feldelektronenstrom betrug $6 \cdot 10^{-8}$ A. Davon wurden am Retarder maximal 10^{-10} A nachgewiesen. Bei einem Dunkelstrom (Rauschen) von etwa $2 \cdot 10^{-14}$ A ergibt dies ein Signal/Untergrund-Verhältnis von etwa $5 \cdot 10^{3}$. Bei 80 K ist der Einsatz der Energieverteilung der Feldelektronen steiler als bei 300 K und kann aus Bild 5.5 zu $\Delta E = (4{,}35 \pm 0{,}05)$ eV abgelesen werden. Nach Lit.0.1 kommt dieser bei 80 K bestimmte Wert dem Wert für 0 K auf 0,05 eV nahe, so daß er innerhalb der Fehlergrenze die Austrittsarbeit des Retarders ϕ_R angibt. Damit wurde der minimale aller auf der Oberfläche des Retarders vorkommenden Werte der Austrittsarbeit ϕ_R bestimmt, die bei Gold auf unterschiedlichen Kristallflächen in der Größenordnung von 0,1 eV variieren können. In den Beziehungen für den kritischen Ener-

gieverlust von Feldionen (Kap. 1) tritt ϕ_R jedoch mit negativem Vorzeichen auf, so daß hier der maximale Wert von ϕ_R bestimmend sein wird. Die zu erwartenden Unterschiede haben die gleiche Größenordnung wie der zu erwartende Meßfehler von ΔE.

Zwei Nachteile des verwendeten Versuchsaufbaus sollen erwähnt werden. Wegen der kurzen Baulänge des Systems können sich Fokussierungseffekte auf Form und Einsatz der Energieverteilung auswirken; hierbei ist beim Justieren der Position des Feldemitters und der Parameter des ionenoptischen Systems zu achten. Weiterhin befindet sich an keiner Stelle eine Druckstufe; eine solche wäre insbesondere bei der Feldionisation von Gasen zwischen Feldionenquelle einerseits und Retarder und Teilchennachweissystem andererseits von Vorteil.

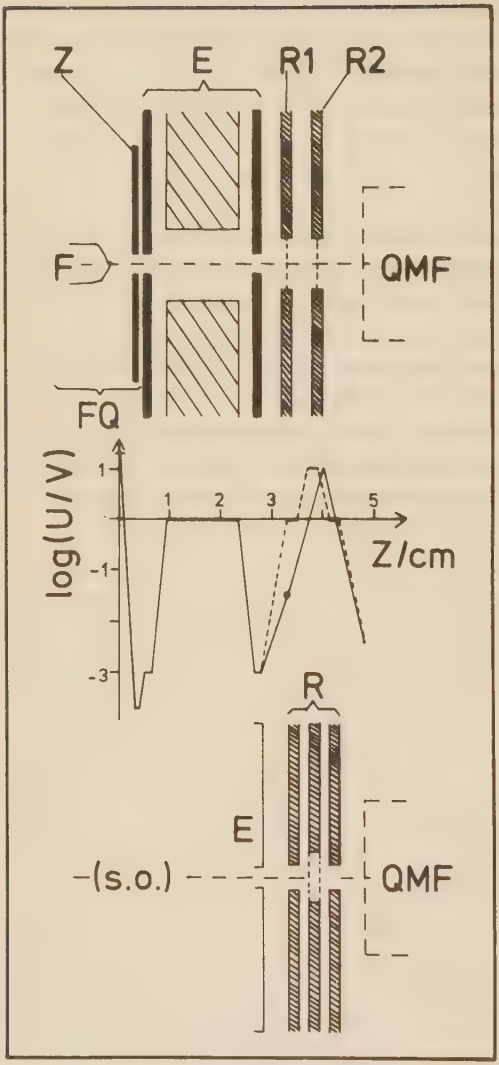


Bild 5.1
Ionenoptisches System,
1. Fassung

FQ: Feldionenquelle
F: Feldemitter
Z: Ziehelektrode
E: Einzellinse
R1, R2: Retarder-
elektroden
mit Mikronetz
QMF: Quadrupolmassen-
filter

Bild 5.1.a
Zugehöriges Potential-
diagramm (schematisch),
eingetragen sind
typische Werte:
_____ 1. Fassung
------ 2. Fassung

Bild 5.2
Ionenoptisches System,
2. Fassung

veränderter Retarder R

Bild 5.3 Abhängigkeit des kritischen Energieverlusts von Xe vom Durchgriff des Potentials der Elektrode R1 (Retarder, 1. Fassung)

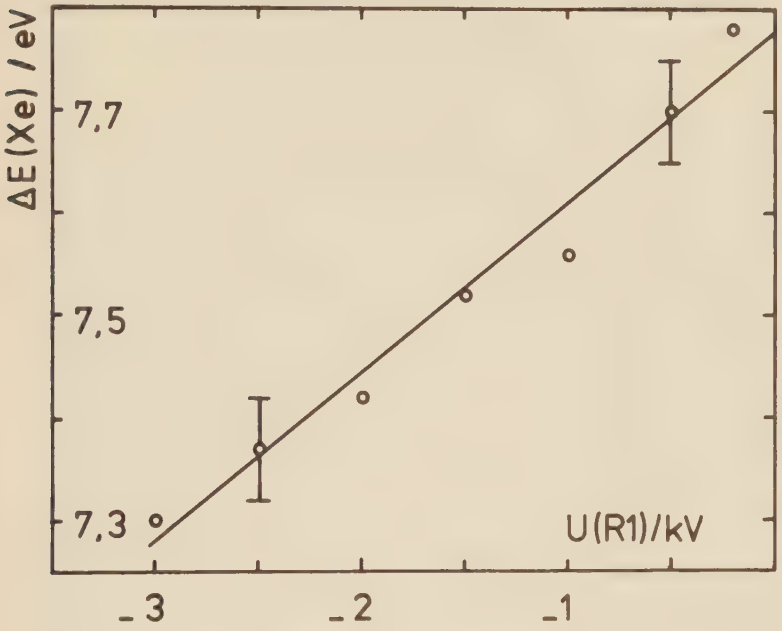


Bild 5.4 Abhängigkeit des Einzellinsen-Außenpotentials U_e von der Ziehspannung U_z bei maximaler Transmission von Xe^+(.) und Kr^+(+)

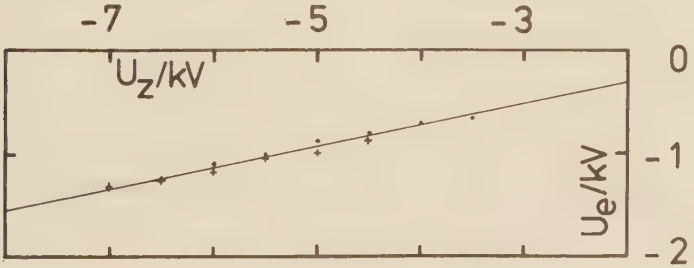
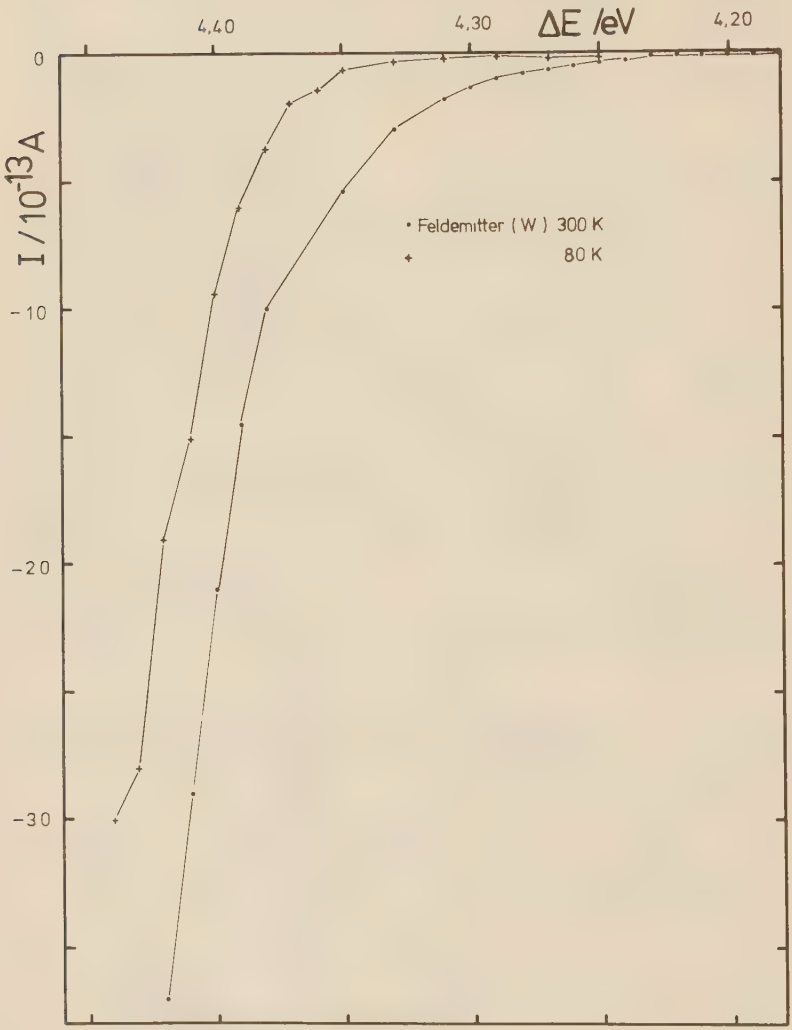


Bild 5.5 Integrale Energieverteilung von Feldelektronen



Spannungsabfall am Amperemeter $\leq 10^{-3}$ V.

6. Meßelektronik

Der Aufbau der zur Bestimmung der integralen Energieverteilung von Feldionen verwendeten Elektronik ist schematisch in Bild 6.1 dargestellt. Der Feldemitter liegt auf einem konstanten, von einer Batterie gelieferten Potential von etwa 20 V; dieses bestimmt (abzüglich des "Energieverlusts" der Teilchen) die Größenordnung der kinetischen Energie der Ionen im Quadrupolmassenfilter. Die mittleren Elektroden des Gegenfeldenergieanalysators ("Retarder") liegen auf einem Potential, das von einer anderen Batterie variabel zwischen 0 und 20 Volt potentiometrisch abgegriffen wird. Die Differenz dieser beiden Potentiale ist konstant auf besser als 20 mV/24 h. Auf den negativen Pol der Retarderbatterie kann die Ausgangsspannung eines Dreiecksgenerators gegeben werden, dessen Spannung linear mit der Zeit zwischen zwei Extremwerten wechselt und dessen Wiederholfrequenz einstellbar ist. Diese Extremwerte werden so gewählt, daß gleichzeitig der Eingang eines Vielkanalanalysators, der im "Sampling"-Betrieb arbeitet, ausgesteuert wird.

Der Nachweis der Teilchen erfolgt hinter dem Quadrupolmassenfilter mit einem Kanal-Sekundärelektronenvervielfacher ("Channeltron"), der im Winkel von 90° zur optischen Achse des Systems angeordnet ist, um die Anzahl der Untergrundsignale klein zu halten. Er liefert bei einem Multiplikationsfaktor von etwa 10^{8} und einer Ansprechwahrscheinlichkeit unterhalb von 50% (geschätzt nach Herstellerangabe für Li^{+} bei 2 keV) an der Kapazität der Ausgangsleitung einen Spannungsimpuls, der mit einem Impedanzwandler und einer geeigneten R-C-Kombination zur Trennung vom 1,5 MHz-Brumm des Quadrupolmassenfilters ausgekoppelt, verstärkt und einem Diskriminator zugeführt wird. Dieser steuert mit seinem Ausgangsimpuls den Vielkanalanalysator an und veranlaßt ihn zur Abfrage der vom Dreiecksgenerator gelieferten Eingangsspannung.

Zur Spannungseichung wurde ein Voltmeter ($R_i = 10^7\,\Omega$, Auflösung ± 10 mV) zwischen Feldemitter und Gegenfeldenergieanalysator geschaltet. Von der Anzeige des Vielkanalanalysators, der mit einer Auflösung von 40 meV/Kanal betrieben wurde, ist dann die integrale Energieverteilung der Feldionen ablesbar. Voraussetzung ist allerdings, daß die Periode Δt des Dreiecksgenerators groß gegenüber der Flugzeit der Teilchen zwischen Energieanalysator und Nachweisgerät ist. Nimmt man eine über die Flugstrecke gemittelte kinetische Energie der Teilchen von E = 10 eV an, so ergibt sich bei einer Entfernung zwischen Retarder und Channeltron von etwa L = 0,5 m für die langsamsten untersuchten Teilchen, S_8^+ (μ = 256 amu) eine Geschwindigkeit von

$$v = 1{,}39 \cdot 10^4 (E/\mu)^{1/2} = 2{,}7 \cdot 10^3 \text{ (m/s)}$$

eine Flugzeit von $\Delta t = L/v = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ s

und damit eine höchstzulässige Spannungsänderung von

$$\Delta U/\Delta t = (\pm 20 \text{ mV})/(1{,}8 \cdot 10^{-4} \text{ s}) \approx \pm 100 \text{ V/s} = \pm 6 \text{ V}/0{,}06 \text{ s},$$

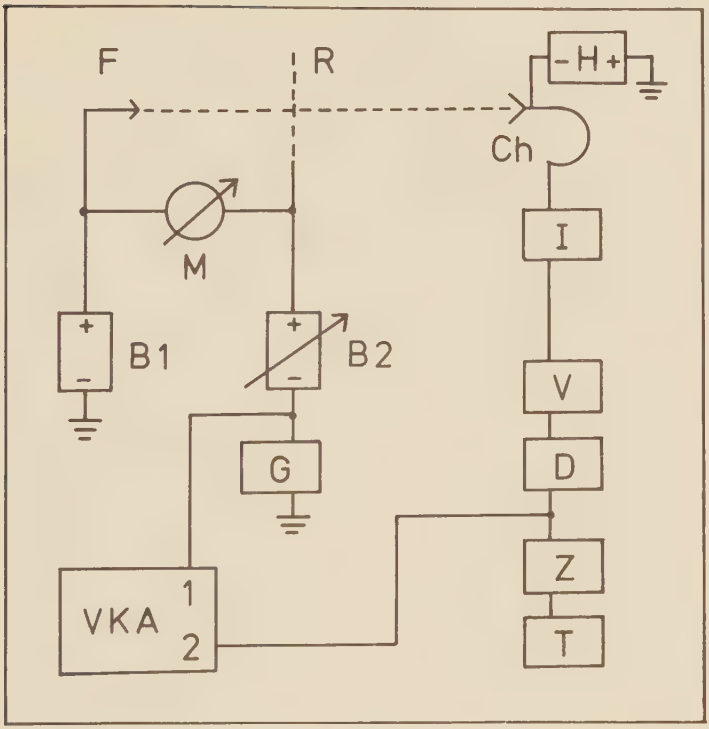
d.h. eine Wiederholfrequenz des Dreiecksgenerators von

$$1/(2 \cdot 0{,}06) = 8 \text{ Hz}.$$

Da die Teilchen im Bereich des Energieanalysators aber sehr langsam sind, wurde sicherheitshalber eine kleinere Wiederholfrequenz der Dreieckspannung von etwa 1 Hz gewählt.

Die Untergrundzählrate lag unter einem Teilchen/200 s bei einem Druck im Rezipienten unterhalb 10^{-6} Nm^{-2}.

Bild 6.1 Aufbau der Meßelektronik (schematisch)



F: Feldemitter; R: Gegenfeldenergieanalysator ("Retarder");
Ch: Kanal-Sekundärelektronenvervielfacher ("Channeltron");
H: Spannungsversorgung 2 kV; M: Meßgerät 20 V=, R_i = 10 MΩ;
B1: Batterie 20 V; B2: Batterie, 0 bis 20 V; G: Dreiecks-
spannungsgenerator, 0 bis 6 V; I: Impedanzwandler;
V: Verstärker; D: Diskriminator; Z: Zähler;
T: Zeitschalter; VKA: Vielkanalimpulshöhenanalysator,
1: ein, 2: Abfrage ("Sampling").

7. Schwefelquelle

Elementarer Schwefel (Lit.7.4) liegt in seiner stabilen Form als ringförmiges S_8-Molekül vor und hat bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck von etwa 10^{-3} Nm^{-2}, bei 500 K etwa 10^{3} Nm^{-2}. Für eine Untersuchung günstigere Bedingungen wie (in gewissen Grenzen) wählbarer Dampfdruck und unterschiedliche Zusammensetzung des Schwefels lassen sich bei Verwendung einer elektrochemischen Festkörperquelle erreichen, die z.B. in Lit.7.3 beschrieben ist. Die physikalischen Grundlagen ihrer Arbeitsweise seien kurz erwähnt:

Die Schwefelverbindung Ag_2S (Silbersulfid) bildet einen Ionenkristall, der bei Zimmertemperatur monokline Struktur hat und oberhalb 179° C (452 K) in die kubische "α"-oder Hochtemperaturmodifikation übergeht. In diesem Kristall (Lit.7.1) bilden die Anionen (S^{--}) ein kubisch-raumzentriertes Gitter, während das Kationen (Ag^{+})-Gitter sozusagen geschmolzen ist und die Ag^{+}-Ionen sich statistisch auf die größeren Lücken in der Elementarzelle verteilen. Dieser Kristall läßt sich nun elektrochemisch titrieren (Lit.7.3), d.h. seine Zusammensetzung ändern zwischen $Ag_{2,0000}S$ und $Ag_{2,0025}S$, wobei sich der Schwefelgleichgewichtsdampfdruck über dem Kristall zwischen 25 Nm^{-2} und 2,5 10^{-7} Nm^{-2} ändert. Ausgehend vom Gleichgewicht mit Silber bei niedrigem Dampfdruck ($Ag_{2,0025}S$) ist also der Schwefelgleichgewichtsdampfdruck (oder im Nichtgleichgewichtsfall das Freisetzen von Schwefel) durch Entzug von Silberionen unter Anlegen einer elektrischen Spannung an den Kristall einstellbar. Da α-Ag_2S zusätzlich zu seiner Ag-Ionenleitfähigkeit auch eine hohe Elektronenleitfähigkeit besitzt, muß noch der Elektronenstrom durch den Kristall unterbunden werden, so daß der Ag-Ionenstrom gleich dem Gesamtstrom wird. Dies kann durch Zwischenschalten eines AgJ (Silberjodid)-kristalls geschehen, dessen Hochtemperaturmodifikation (Lit.7.2) der des α-Ag_2S ähnlich ist, mit dem wichtigen Unterschied, im wesentlichen

nur Silberionenleitung zu gestatten. Der Aufbau der elektrochemischen Festkörperkette ist demnach folgender:

$$-\mathrm{Pt/Ag/AgJ/Ag_2} + \delta\ \mathrm{S/Pt+} \quad , \ 0 < \delta < 2{,}5\ 10^{-3},$$

wobei die Anschlußelektroden aus Platin bestehen und die Polarität der angelegten Spannung aus der erwünschten Richtung des Silberionenflusses folgt.

In Lit.7.3 und 7.6 ist die Abhängigkeit von Druck und Zusammensetzung des Schwefeldampfes von den Quellparametern angegeben. Insbesondere ergeben sich bei einer EMK um 190 mV (bei konstantem Quellstrom und hoher Temperatur) fast reiner S_2-Dampf mit Anteilen größerer Schwefelmoleküle unter 1%, bei einer EMK um 210 mV (niedrige Quelltemperatur) jedoch hohe Anteile der größeren Schwefelmoleküle.

Der Aufbau der verwendeten Schwefelquelle ist in Bild 7.1 schematisch dargestellt. Die Bestandteile der elektrochemischen Kette wurden aus Pulver (puriss.) gepreßt undin einem Glaskörper mit Spannfedern gehaltert. Die Heizwicklung lag gegenüber dem Feldemitter auf einem positiven Potential, um den Übertritt von Elektronen zu verhindern. Beim Heizen der Quelle wurde der Restgasdruck beobachtet, der an jedem Umwandlungspunkt (Lit.7.1, 7.2, Tabelle 7.1) kurzzeitig auf den etwa zehnfachen Wert anstieg, so daß die Quelltemperatur zuverlässig in den richtigen Bereich gebracht werden konnte. Der Ionenstrom durch die elektrochemische Festkörperkette wurde mit einer Stromquelle (deren Innenwiderstand etwa 10^6 mal so groß war wie der der Kette) im Bereich um 300 μA konstant gehalten. Bei einem Querschnitt des Quellauslaßröhrchens (Innendurchmesser 2 mm) von $F = 10^{-6}\,\pi\ \mathrm{m}^2$, einer Temperatur der Quelle von T = 525 K und einem S_2-Strom von einem viertel des Quellstroms ergibt sich an der Quellmündung eine Teilcheneinfallsrate von

$$\nu_o = 1{,}5 \cdot 10^{20}\ \mathrm{m^{-2}s^{-1}} \quad ,$$

entsprechend einem Druck von (vgl. Kap. 3)

$$P \approx 10^{-2}\ \mathrm{Nm}^{-2} \quad .$$

In der Entfernung L von der Quellmündung ändert sich die Teilcheneinfallsrate und damit der Druck um den Faktor

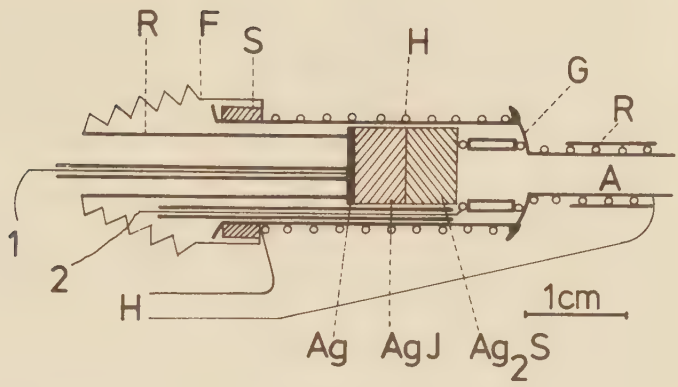
$$F\ /\ (\pi L^2)$$

(Lit.7.7), beträgt so z.B. in einer Entfernung von $L = 5 \cdot 10^{-3}$ m

$$P = (1/25)P_o = 4 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{Nm}^{-2} \quad .$$

Dieser Wert ist etwa in Übereinstimmung mit Lit.7.6.

Bild 7.1 Aufbau der Schwefelquelle (Längsschnitt)



H: Heizwicklung; S: Halterungsschelle; G: Glaskörper;
F: Spannfedern; R: Glasrohr; A: Auslaßrohr;
1,2: Anschlüsse am Ag, Ag_2S

Bild 7.2 Abhängigkeit des S_2-Ionenstroms vom Strom durch die Schwefelquelle

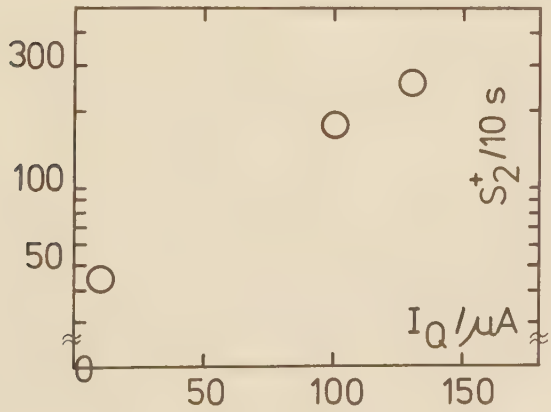


Tabelle 7.1 Umwandlungspunkte und Strukturen.

Temperatur		Struktur	
T/K	T/°C	Ag_2S	AgJ
		α	α
452	179	β	
419	146		β
410	137		γ

Strukturen:

Beim Ag_2S,

α: kubisch-raumzentriertes S^{2-}-Gitter mit Ag auf Zwischengitterplätzen.

β: monoklines Gitter (Akanthit).

Beim AgJ,

α: kubisch-raumzentriertes J^--Gitter mit Ag auf Zwischengitterplätzen.

β: hexagonales Gitter (Wurtzitstruktur).

γ: kubisches Gitter (Zinkblendestruktur, dichteste Kugelpackung).

Anhang 7.1 Einige Eigenschaften des Schwefels $_{16}S$
(Vgl. Lit.7.4, 7.5, 7.8, 7.9)

Elektronenkonfiguration [Ne] 3 s^2 3 p^4

Bindungswinkel	S-S-S	106°	im S_∞
Torsionswinkel	S-S-S-S	85°	
Bindungslänge	S-S	2 Å	Einfachbindung, im Mittel
Bindungsenergie	S-S	2,7 eV	

S_∞-Helix:
Radius 0,95 Å
Periodizitätslänge 13,8 Å
"Aufrollen" zu Ringen möglich, bevorzugt S_8.

Anregungsenergien des ersten erlaubten Übergangs:
Ketten um 1 eV
Ringe um 4 eV.

Teil III Messungen und Diskussion

8. Messungen mit Wolfram-Feldemittern

Feldionisation von Edelgasen und anschließende Massen- und Energieanalysen sind wohlbekannte Vorgänge (vgl. z.B. Lit.0.2, 1.8, 1.13), die zur Beurteilung, Einstellung der Parameter und Eichung des verwendeten und in Teil II näher beschriebenen Versuchsaufbaus herangezogen werden konnten.

Das System "Schwefel auf Wolfram" erschien als geeignet, vergleichend Aufschluß zu liefern über die in Kap. 1 besprochenen Fälle des "kritischen Energieverlustes" ΔE von Feldionen bei der Ionisation aus der Gasphase einerseits und der Felddesorption von an die Oberfläche des Feldemitters adsorbierten Teilchen andererseits. Grundlage waren die in Kap. 7 berichteten verschiedenen Einstellmöglichkeiten der Schwefelquelle auf Erzeugung nahezu reinen S_2-Dampfes oder aber eines Gemisches mit hohen Anteilen größerer Schwefelmoleküle, sowie die in Lit.7.6 berichteten Messungen, in denen nach Bedampfen eines Feldemitters mit S_2 die Felddesorption größerer Schwefelmoleküle nachgewiesen wurde.

8.1 Vorbereitung der Messungen

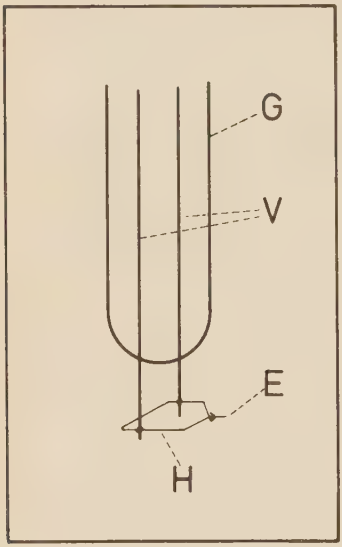
Die Feldemitter wurden aus vakuumgeglühtem Wolframdraht von 0,1 mm Durchmesser hergestellt. Dieser wurde zu einem Heizbügel mit vorstehendem Ende gebogen (Bild 8.1.1) und an den Vacon-Durchführungsdrähten des Glas-"Kühlfingers" durch Elektro-Punktschweißen befestigt. Das vorstehende Ende wurde dann (Lit.0.2) in einer Mischung von wässriger NH_4OH-Lösung (25%) und wässriger KOH-Lösung (konz.) im Verhältnis 4:1 unter Anlegen von 6 bis 3 Volt Wechselspannung zu einer Spitze, dem Feldemitter, geätzt. Dieser wurde in einem Lichtmikroskop unter 140-facher Vergrößerung nach der Erfahrung daraufhin beurteilt, ob an ihm im Spannungsbereich zwischen

10^3 und 10^4 V Teilchen feldionisiert werden können. Nach Einbau des mit Federbalg und Stellschrauben justierbar gehalterten Kühlfingers in den Rezipienten und Evakuieren auf wenigstens 10^{-5} Nm^{-2} wurde untersucht, bei welchen Spannungen der Feldemitter Elektronenströme um 10^{-10} A emittiert. War dies um 10^3 V der Fall, wurde er als verwendbar betrachtet und der Rezipient unter Ausheizen weiter evakuiert (Kap. 3). Danach wurde der Feldemitter durch Glühen und Felddesorption gereinigt und seine Oberfläche anhand des Feldelektronenbildes im Bereich von 10^{-8} A Emissionsstrom beurteilt (Kap. 2 u. 5). Konnte die Oberfläche (z.B. nach Lit.0.1) als unbedeckt angesehen werden, wurde die Halterung des Feldemitters so justiert, daß das Feldelektronenbild in die Apertur der Ziehelektrode fiel. Nach Einlaß der Edelgase Xe und Kr in den Rezipienten bis zu einem Totaldruck von ca. 10^{-3} Nm^{-2} (nach oben begrenzt durch die Arbeitsweise des Kanal-Sekundärelektronenvervielfachers) wurden diese feldionisiert und dabei die Position des Feldemitters und die Parameter des Nachweissystems (Spannungen an den elektrostatischen Linsen) bis zum Erreichen maximaler Transmission justiert. Dabei war zu beachten, daß die Spannung am Gegenfeldenergieanalysator (Kap. 5) auf einen Wert möglichst nahe der Einsatzspannung der integralen Energieverteilung der Feldionen eingestellt war.

Nach Einstellen der Quellparameter (Kap. 7) der Schwefelquelle wurde ihr Mündungsröhrchen möglichst nahe an den Feldemitter justiert, so daß dieser etwa seitlich vom Schwefeldampf getroffen wurde. Nachdem zunächst keinerlei Schwefelionen nachgewiesen werden konnten, wurde dieser Vorgang während des Nachweises von Feldionen eines Edelgases wiederholt. Es zeigte sich, daß bei einem zu geringen Abstand (wenige Millimeter) zwischen Feldemitter und Quellauslaßröhrchen (Glas) die Einsatzspannung für die Feldionisation stark erhöht wird (offenbar eine Potentialverzerrung) und die Entfernung zwischen beiden wenigstens etwa 5 mm betragen

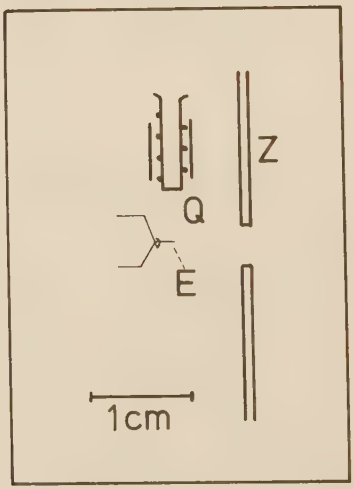
muß (Bild 8.1.2).

Bild 8.1.1 Halterung des Wolfram-Feldemitters



G Glaskörper des Kühlfingers
V Vacon-Durchführungsdrähte
E Feldemitter
H Heizbügel und Halterung

Bild 8.1.2



Z Ziehelektrode
E Feldemitter
Q Mündungsröhrchen der Schwefelquelle (vgl. Bild 7.1)

Meßergebnisse werden in den Abschnitten 8.2 bis 8.4 und den dazugehörigen Bildern dargestellt und diskutiert.
Die Messungen wurden stets bei einer Temperatur des Feldemitters von T ≈ 300 K vorgenommen.

8.2 Kritische Energieverluste bei der Feldionisation von Edelgasen

Bild 8.2.1

zeigt die Abhängigkeit des Ionenstromes (angegeben in Teilchen/10 s) von Xenon- und Krypton-Feldionen von der Spannung Uz an der Ziehelektrode. Die Werte wurden jeweils bei einem Druck von $P \approx 10^{-3}$ Nm^{-2} aufgenommen (dies hat insbesondere bei Ziehspannungen von mehreren kV abweichend von Kap. 6 eine erhöhte Untergrundzählrate von mehreren Teilchen in 100 s zur Folge). Ihr Verlauf entspricht etwa dem in Lit.0.3 angegebenen und ist typisch für die Feldionisation von aus der Gasphase stammenden Teilchen. Der nahe dem Einsatz flache Anstieg des Ionenstromes mit der Ziehspannung läßt darauf schließen, daß bei dieser Messung Inhomogenitäten auf der Oberfläche des Feldemitters vorhanden waren, an denen die Einsatzfeldstärke für die Feldionisation bei kleineren Spannungen erreicht war als bei den übrigen Oberflächenbereichen des Feldemitters.

Bild 8.2.2

zeigt die integralen Energieverteilungen von Xenon- und Krypton-Feldionen, gemessen beim jeweils etwa 2,5-fachen Wert der Einsatzfeldstärke. Der Ionenstrom (in Teilchen/10 s) ist im logarithmischen Maßstab (um den Einsatz hervorzuheben) über dem Energieverlust (in eV) aufgetragen. Der Anstieg des Ionenstromes erfolgt etwa innerhalb 1,5 eV von 10% auf 90% des maximalen Wertes. Es ergeben sich:

für	ΔE/eV	$(\Delta E + \phi_R)$/eV	vgl. I/eV
Xe	7,75 ± 0,05	12,1 ± 0,1	12,130
Kr	9,65 ± 0,05	14,0 ± 0,1	13,999

mit ϕ_R = (4,35 ± 0,05) eV (Kap. 5) und den Werten für I aus Lit.8.2.

Der Meßfehler des kritischen Energieverlusts kann folgendermaßen angegeben werden: in der Nähe des Einsatzpunktes ändert sich der Ionenstrom etwa um den Faktor 2 bei einer Änderung der Spannung am Retarder um 50 mV. Es erschien daher sinnvoll, den Vielkanalanalysator (Kap. 6) mit einer Auflösung von 40 mV/Kanal zu betreiben und den Einsatz in dem Kanal abzulesen, dessen Inhalt abzüglich des statistischen Fehlers über dem mittleren Untergrund (1 Teilchen/100 s) zuzüglich des statistischen Fehlers lag, mit einer Unsicherheit von ± 1 Kanal entsprechend etwa ± 50 mV (Bild 8.2.3).

Nach Abschn. 1.2 (9) erwartet man, daß $\Delta E + \phi_R = I$ gilt, sofern die Teilchen, die den Einsatz der Energieverteilung bestimmen, weder akkommodiert sind, noch nennenswerte thermische Energie besitzen. Dies kann offenbar innerhalb der Meßgenauigkeit bestätigt werden. Während man (Lit.1.16) bei einem Signal/Untergrund-Verhältnis um 10^3 einen um einige kT zu geringen kritischen Energieverlust erwarten soll, kann sich dieser nach Kap. 5 (1) bei schiefem Einschuß der Ionen auf den Retarder zu höheren Werten hin verschieben. Beide Abweichungen sind einander entgegengerichtet.

Nach Abschn. 5.3 ist anzunehmen, daß im Ausdruck 1.2(9) der maximale aller auf der Oberfläche des Retarders vorkommenden Werte der Austrittsarbeit ϕ_R bestimmend ist. Deshalb sollte mit dem aus Bild 5.5 (Integrale Energieverteilung von Feldelektronen) bestimmten Wert von ϕ_R = (4,35 ± 0,05) eV gelten : $\Delta E + \phi_R < I$. Die so zu erwartenden Abweichungen liegen offenbar innerhalb des Meßfehlers von $(\Delta E + \phi_R)$.

Bild 8.2.1 Abhängigkeit des Ionenstroms von Xe^+ und Kr^+ von der Ziehspannung

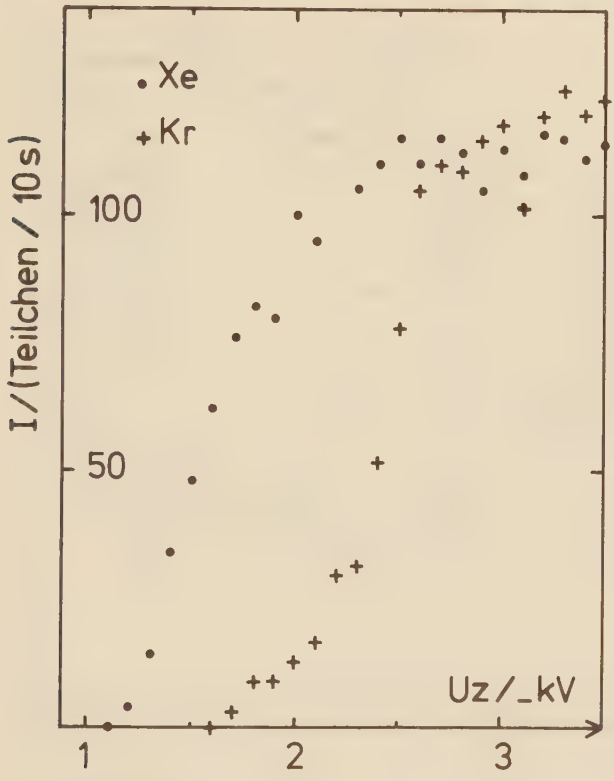


Bild 8.2.2 Integrale Energieverteilungen von Xe^+ und Kr^+

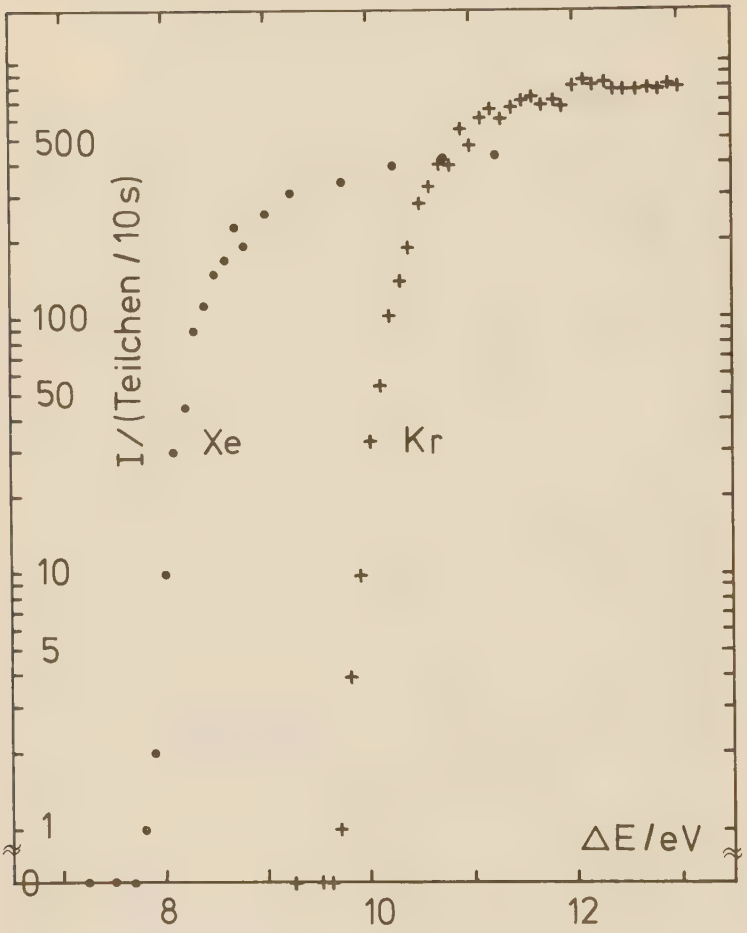
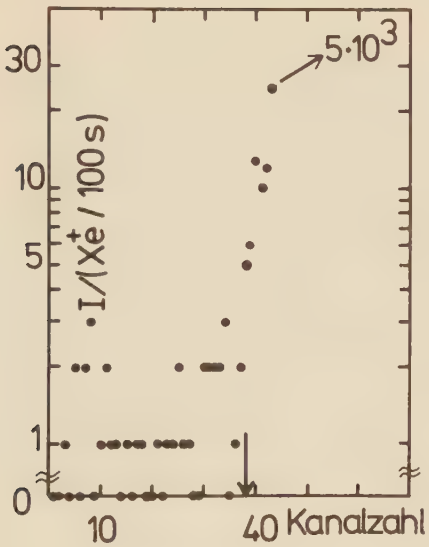


Bild 8.2.3 Einsatz der Integralen Energieverteilung von Xe^+



Mittlere Untergrundzählrate: 0,8 Xe^+/100 s.
Standardabweichung: ± 0,8 Xe^+/100 s.

$I - I^{1/2} > 1{,}6$ für $I \geq 4$ Xe^+/100 s.

8.3 Kritische Energieverluste bei der Feldionisation von Schwefel aus der Gasphase

Bild 8.3.1

zeigt die Abhängigkeit des Ionenstroms (in Teilchen/10 s) von Schwefel-Feldionen von der Ziehspannung Uz. Dabei waren die Parameter der Schwefelquelle (Kap. 7) auf die Erzeugung eines Schwefeldampfgemisches aus S_2 und größeren Schwefelmolekülen eingestellt. Nachgewiesen werden konnten in unterschiedlichen Intensitäten alle Schwefel von S_2 bis S_8 (Nachweisgrenze des Massenfilters). Ihre Einsatzfeldstärken für die Feldionisation liegen alle nahe beieinander bei einem Wert um 0,5 V/Å (vgl. Lit.7.6). Der Verlauf der Ionenströme mit der Ziehspannung läßt in Analogie zu Bild 8.2.1 auf eine Feldionisation aus der Gasphase schließen. Im Vergleich zu den Werten für gesättigten Schwefeldampf (Lit.7.3,8.3) sind insbesondere S_8 anteilmäßig weniger und S_2 mehr vorhanden.

Bild 8.3.2

zeigt exemplarisch die integrale Energieverteilung von S_2-Feldionen, gemessen beim etwa 2,5-fachen Wert der Einsatzspannung (vgl. Bild 8.3.1). In gleicher Weise wurden die integralen Energieverteilungen von S_5 bis S_8 bei der Feldionisation aus der Gasphase gemessen. Die Feldionenströme von S_3 und S_4 erwiesen sich als zu klein, um eine solche Messung zu ermöglichen.

Die Verteilung steigt innerhalb von 1,2 eV von etwa 10% bis 90% ihres Maximalwertes an. Das Signal/Untergrund-Verhältnis ist im Mittel größer als 10^3 (beim S_5 um 1/10 kleiner) bei einem Restgasdruck um 10^{-6} Nm^{-2} während des Betriebes der Schwefelquelle und einer mittleren Untergrundzählrate unter einem Teilchen in 200 s.

Es ergeben sich

für:	ΔE/eV	$(\Delta E + \phi_R)$/eV	vgl. I/eV
S_2	4,98 ± 0,05	9,33 ± 0,1	9,36 ± 0,05
S_5	3,76 ± 0,1	8,11 ± 0,15	8,6 ± 0,05
S_6	4,59 ± 0,05	8,94 ± 0,1	9,00 ± 0,03
S_7	4,15 ± 0,05	8,50 ± 0,1	8,67 ± 0,03
S_8	4,62 ± 0,05	8,97 ± 0,1	9,04 ± 0,03

mit ϕ_R = (4,35 ± 0,05) eV (Kap. 5) und den in Lit.8.2 angeführten Werten für I (ausgewählt wurden die durch Photoionisation gemessenen Werte).

Die Beziehung 1.2 (9), $\Delta E + \phi_R = I$, ist für S_2, S_6 und S_8 innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt, bei S_7 zeigt sich ein geringer, bei S_5 ein deutlicher Unterschied. Alle Werte zeigen Abweichungen mit der Tendenz $\Delta E + \phi_R < I$. Möglicherweise ist also noch eine thermische Energie E_{th} der Teilchen von einigen kT zu berücksichtigen ($T \approx 500$ K in der Schwefelquelle), so daß 1.2 (9) damit $\Delta E = I - \phi_R - E_{th}$ lauten muß. Dies erklärt noch nicht die Abweichungen zwischen Meßwert und theoretischem Wert für S_7 und insbesondere S_5. Hierzu muß bemerkt werden, daß die Literaturwerte von Ionisierungsenergien einer zeitlichen Entwicklung unterworfen sind (Lit.8.2, Einleitung), die für den Fall der Schwefelmoleküle nicht mit Sicherheit abgeschlossen ist (Lit.7.4, 8.2 im Vergleich).

Bild 8.3.1 Abhängigkeit des Schwefelionenstroms (S_2^+ bis S_8^+) von der Ziehspannung bei hohen Anteilen größerer Schwefelmoleküle im Quelldampf

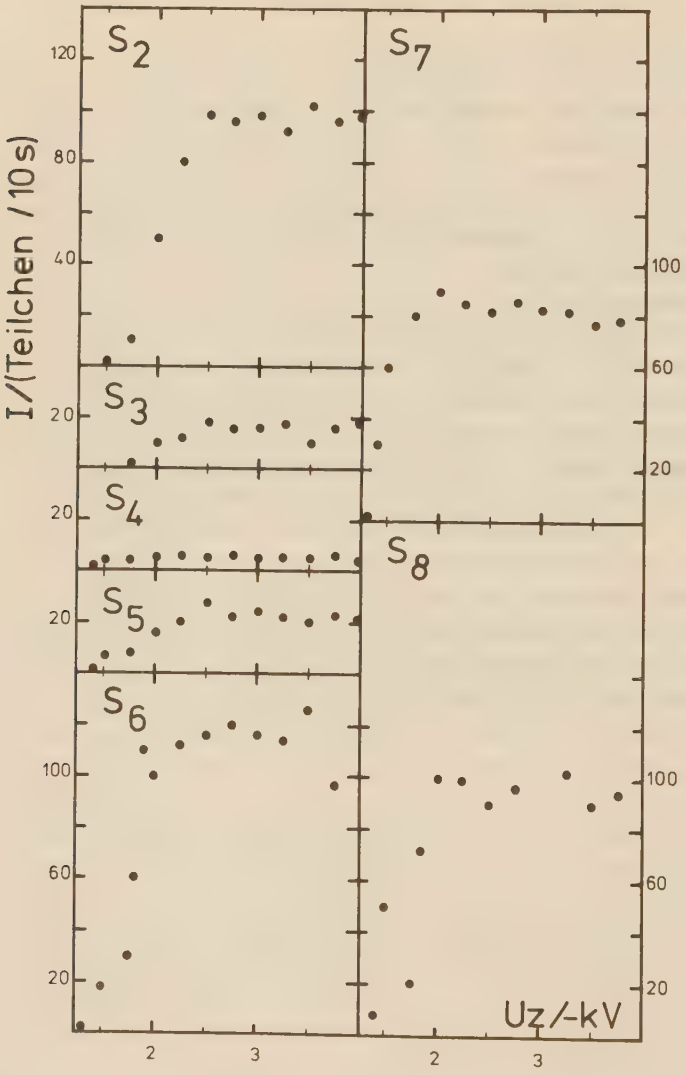
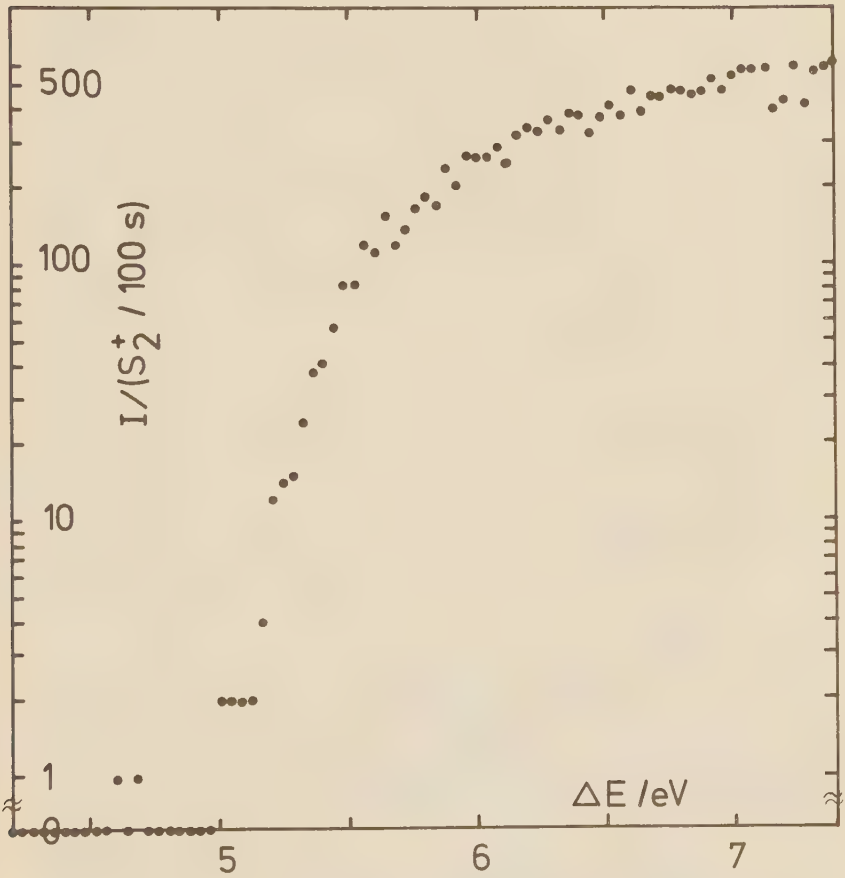


Bild 8.3.2 Integrale Energieverteilung von S_2^+
(Feldionisation aus der Gasphase)



8.4 Kritische Energieverluste bei der Felddesorption von Schwefel-Molekeln

Bild 8.4.1

zeigt wie Bild 8.3.1 die Abhängigkeit des Ionenstroms (in Teilchen/100 s) von der Ziehspannung für Feldionen der verschiedenen Schwefelmoleküle von S_2 bis S_8, diesmal jedoch bei einer Einstellung der Parameter der Schwefelquelle (Kap. 7), die auf Erzeugung möglichst reinen S_2-Dampfes gerichtet ist. Der Verlauf der S_2-Werte ist dabei in den Diagrammen für S_3 bis S_8 mit einer durchgezogenen Linie angedeutet und entspricht dem in Bild 8.3.1; ihr Maximum lag etwa bei 10^3 Teilchen/100 s. Im Vergleich zu Bild 8.3.1 sind folgende Unterschiede erkennbar:

- Die Einsatzspannungen sind geringfügig verschoben.
- Die Ionenströme sind außer beim S_2 nur noch höchstens 1/10 so groß.
- Der Verlauf der Meßwerte zeigt für S_n, $n \geq 3$ zunächst ein Maximum nahe der Einsatzspannung von S_2, um bei höheren Ziehspannungen wieder abzunehmen. Hierbei zeigt sich eine Übereinstimmung mit den in Lit.7.6 berichteten Ergebnissen.

Die Unterschiede in den Einsatzspannungen sind durch Verwendung zweier verschiedener Feldemitter mit verschiedenen Werten von ß (Kap. 2) für die beiden Meßreihen zu erklären. Die Abhängigkeit der Ionenströme von der Ziehspannung kann folgendermaßen interpretiert werden (vgl. Lit.7.6, 8.5):

S_2 wird aus dem Quelldampf an die Oberfläche des Feldemitters adsorbiert undreagiert dort zu größeren Schwefelmolekülen. Die Einsatzfeldstärke für die Felddesorption von S_n, $n \geq 3$ liegt offenbar unterhalb der für die Feldionisation von S_2 (ein Umstand, der möglicherweise typisch für derartige Molekülsysteme ist; vgl. z.B. den Gang der Ionisierungsenergien der Alkane). Ist letztere erreicht, so wird die Einfallsrate

der S_2 auf die Emitteroberfläche um die Ionisationsrate des S_2 vermindert, so daß die Intensität der felddesorbierten S_n, $n \geq 3$ etwa hier ihr Maximum überschreitet, mit zunehmender S_2-Ionenintensität abnimmt und gegen Null geht, wenn diese ihr Maximum erreicht. Dies erklärt auch die gegenüber dem Fall der Feldionisation aus der Gasphase weit geringere Intensität der größeren Schwefelionen. Diese können hier nicht mehr aus der Gasphase entstehen; vielmehr muß S_2 zunächst an den Feldemitter adsorbiert werden (mit einem Haftkoeffizienten < 1), bevor größere Schwefelmoleküle entstehen und felddesorbiert werden können.

Zusätzlich muß eine Oberflächendiffusion des Schwefels vom Schaft des Feldemitters in die Felddesorptionszone betrachtet werden (vgl. Lit.8.5), die, kontrollierbar durch Betrachten des Feldelektronenbildes, auf dem Apex des Feldemitters liegt. Eine Abnahme der Ionenströme felddesorbierter Schwefelmoleküle nach Überschreiten eines Maximalwertes oberhalb der Einsatzspannung käme dann durch eine Vergrößerung der Felddesorptionszone über den vom Teilchennachweissystem erfaßten Bereich hinaus zustande, so daß herandiffundierende Teilchen am Rande dieser Zone felddesorbiert, jedoch nicht mehr nachgewiesen würden.

In jedem der betrachteten Fälle kann man annehmen, daß es sich bei den Ionen der S_n, $n \geq 3$ um felddesorbierte, d.h. von der Oberfläche des Feldemitters stammende Teilchen handelt. Diese sollten vor der Felddesorption akkommodiert sein, insbesondere also ihre von der heißen Schwefelquelle stammende erhöhte thermische Energie ($T \approx 600$ K) an den Feldemitter abgegeben haben.

Erschwerend für weitere Messungen ist, daß die zu den oben erwähnten Intensitätsmaxima gehörenden Ziehspannungen zeitlich (etwa $\pm 10\%$) schwanken.

Bild 8.4.2

zeigt die integralen Energieverteilungen felddesorbierter Ionen des S_6 bis S_8, gemessen bei einer Einstellung der Parameter der Schwefelquelle wie bei der in Bild 8.4.1 dargestellten Messung und jeweils beim Intensitätsmaximum der betreffenden Ionenart, d.h. nahe der Einsatzfeldstärke des S_2. Die Meßwerte wurden wegen der geringen Intensität der Ionenströme (angegeben in Teilchen/200 s) abweichend von Kap. 6 punktweise in der Nähe des Einsatzes der Energieverteilung und vergleichsweise beim Maximum aufgenommen. Im Vergleich zu den integralen Energieverteilungen bei der Feldionisation aus der Gasphase (Bild 8.3.2) verläuft hier der Anstieg des Ionenstroms mit dem Energieverlust flacher.
Es ergeben sich die Meßwerte

für	S_5	S_6	S_7	S_8
ΔE/eV	3,4 ± 0,5	3,9 ± 0,1	3,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1 .

(Die Kurve für S_5 ist nicht im Bild dargestellt, der Wert, obwohl wegen geringer Ionenintensität mit großem Fehler behaftet, zum Vergleich aufgeführt.)

Zur Interpretation der Meßergebnisse sei die Beziehung

(1.11') $\Delta E = I - \phi_R + \Lambda + E_p - Q(F)$ aus Abschn. 1.3

für den kritischen Energieverlust felddesorbierter, neutral an die Oberfläche gebundener Teilchen betrachtet. Durch Photoionisation bestimmte Werte für die Ionisierungsenergien verschiedener Schwefelmoleküle sind in Lit.8.2 angegeben, ϕ_R wurde gemessen (Kap. 5). Die Bindungsenergie Λ der verschiedenen Schwefel-Moleküle ist in Lit.7.4 angegeben (vgl. Anhang 8.4.2). Die Polarisierungsenergie läßt sich aus der Polarisierbarkeit des Schwefels berechnen, die in Anhang 8.4.1 abgeschätzt ist. Q(F) hat einen Wert zwischen Null und Λ ;

setzt man Q(F) = 0, so erhält man den maximalen Wert für ΔE. Als theoretisch zu erwartende maximale Werte des kritischen Energieverlusts ergeben sich damit

für	S_5	S_6	S_7	S_8
$\Delta E_{t,max}$/eV	4,76	5,27	5,05	5,53 .
$\Delta E_{t,min}$/eV	4,25	4,65	4,32	4,69 ,

als minimal mögliche Werte, hätte man bei $Q(F) = \Lambda$ mit $\Delta E_{t,min} = I - \phi_R + E_p \approx I - \phi_R$ zu erwarten. Zur besseren Übersicht sind in Bild 8.4.3 die Meßwerte ΔE und der Bereich zwischen den theoretischen Werten $\Delta E_{t,max}$ und $\Delta E_{t,min}$ für S_5 bis S_8 graphisch aufgetragen. Man erkennt, daß die Meßwerte in der Größenordnung 1 eV kleiner sind als die minimal zu erwartenden theoretischen Werte.

Zur möglichen Erklärung der Abweichungen zwischen theoretisch zu erwartenden und tatsächlich gemessenen kritischen Energieverlusten muß die Beziehung (1.11') aus Abschn. 1.3 diskutiert werden. Die Austrittsarbeit des Retarders ϕ_R darf als konstant angenommen werden (ihre Konstanz wurde durch Bestimmung der kritischen Energieverluste von Edelgasen überprüft). Falls die Bindungsenergie Λ feldabhängig ist, gilt doch stets $\Lambda \geq 0$; das gleiche gilt für die Polarisierungsenergie E_p. Der Absolutbetrag der Aktivierungsenergie Q(F) kann den Wert von $\Lambda + E_p$ nicht überschreiten (Bild 1.3.1). Für die Ionisierungsenergie I sollen zunächst die nach Lit.7.4 für ringförmige Schwefelmolekeln gültigen Werte aus Lit.8.2 angenommen werden. Diese Molekeln entstehen (Lit.7.6; Bild 8.4.1) in einer Oberflächenreaktion nach der Adsorption von S_2 an den Feldemitter. Folgende Bildungsreaktionen sind denkbar:

a) $S_{n-2} + S_2 \longrightarrow S_n$ und b) $(n/2)S_2 \longrightarrow S_n$.

Nach Lit.8.5 ist die Reaktion a) plausibel, denn offenbar

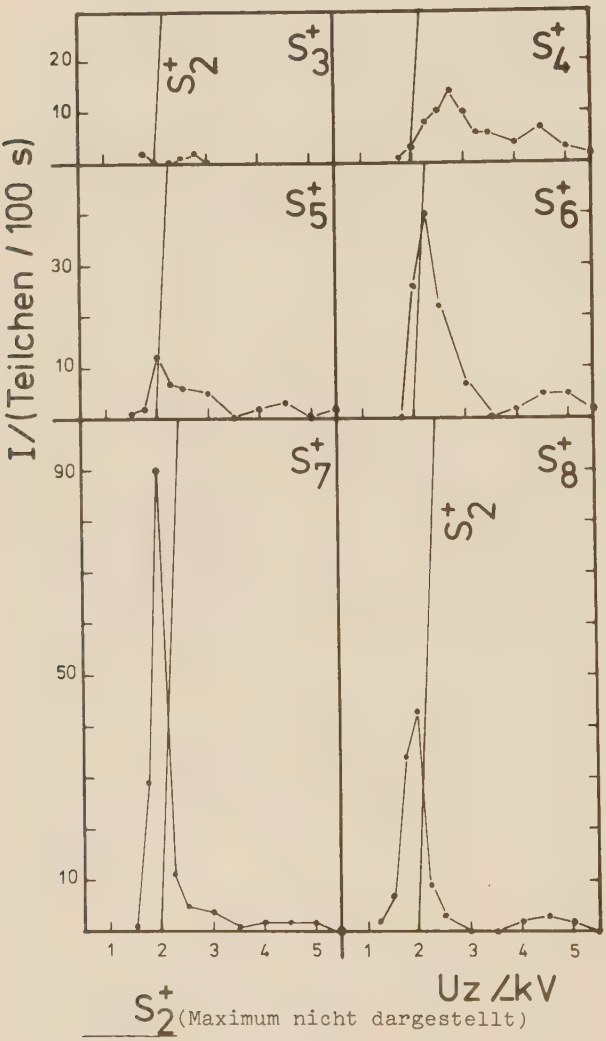
liegt das aus dem Quelldampf adsorbierte S_2 im Überschuß vor. Aus diesem Grunde ist auch die Reaktion b) nicht auszuschließen; lediglich eine Bildungsreaktion $S_n + S_m \longrightarrow S_{n+m}$ mit $n,m > 2$ dürfte wenig wahrscheinlich sein. Nach Lit.7.6 ist eine Rückreaktion von größeren zu kleineren Molekeln vernachlässigbar. In Anhang 8.4.5 sind die Reaktionsenthalpien der Bildungsreaktionen a) und b) angegeben (sie sollen mit $E_R(a)$ und $E_R(b)$ bezeichnet werden), wie sie aus den in Anhang 8.4.4 zitierten thermodynamischen Daten von Schwefeldampf berechnet wurden. Nimmt man an, daß der kritische Energieverlust der felddesorbierten Schwefel-Molekeln um die Reaktionsenthalpie vermindert werden kann, etwa dadurch, daß diese in Form von kinetischer Energie auftritt, so muß die Beziehung (1.11') um einen Term $-E_R$ ergänzt werden. In Bild 8.4.3 ist zusätzlich der Bereich zwischen den Werten $\Delta E_{t,max}$ und $\Delta E_{t,min}$, verschoben um $-E_R(a)$ und um $-E_R(b)$, eingetragen. Da die E_R-Werte für Standardbedingungen gelten, ist in Anhang 8.4.3 der Druck in der feldkondensierten Schwefelschicht abgeschätzt und in Anhang 8.4.6 eine Druck-Korrektur der Reaktionsenthalpie betrachtet worden. Man erkennt aus Bild 8.4.3, daß sich die Meßwerte der kritischen Energieverluste bei der Felddesorption von Schwefelmolekeln in der Tat so interpretieren lassen, als würde die Reaktionsenergie der Bildungsreaktion der Molekeln ganz oder teilweise in kinetische Energie der Feldionen umgewandelt. Die Reaktionsenthalpien der Bildungsreaktionen a) ergeben dabei einen engeren Zusammenhang zwischen theoretisch zu erwartenden Werten und Meßwerten als die der Reaktionen b). Insgesamt jedoch bleibt der etwa parallele Verlauf von Meßwerten und theoretischen Werten bei Berücksichtigung von Reaktionsenergien nicht erhalten.

Bei Betrachtung des Reaktionsmechanismus a) der Bildungsreaktion für größere Schwefelmoleküle aus S_2 wird noch eine andere Möglichkeit erkennbar, die Unterschiede zwischen den nach (1.11') zu erwartenden und den gemessenen Werten

für die kritischen Energieverluste felddesorbierter Schwefelionen zu erklären. Betrachtet man z.B. die Bildung von S_8, $S_6 + S_2 \longrightarrow S_8$, so ist es denkbar, daß S_8 in einer bestimmten Phase der Reaktion in Form einer biradikalen Kette vorliegt, in dieser Form zwar extrem unbeständig gegen Reaktion zum ringförmigen Molekül und gegen weitere Polymerisation sein wird, vielleicht jedoch bevorzugt felddesorbiert werden könnte (Lit.8.8). Die Ionisierungsenergien kettenförmiger Schwefelmoleküle dürften wegen deren Radikal-Charakter kleiner sein, als die der ringförmigen (Lit.7.4, 8.2), so daß damit die Beziehung (1.11') kleinere Werte liefern würde.

Bei reaktiven Systemen ist es immer denkbar, daß aus einem angeregten Zustand mit größerer Wahrscheinlichkeit Ionen gebildet werden, als aus dem Grundzustand. Die Ionisierungsenergie ist dabei um die Anregungsenergie vermindert. Beim Schwefel liegt nach Lit.7.4 der erste erlaubte Übergang bei 4 eV für ringförmige und bei 1 eV für kettenförmige Molekeln. Ein Nachweis derartiger Feldionen ist jedoch kaum zu erwarten, da der niederstenergetische unbesetzte Elektronenzustand im Ion (Grundzustand im Molekül) aus dem "Fermisee" des Feldemitters mit großer Wahrscheinlichkeit wieder aufgefüllt wird.

Bild 8.4.1 Abhängigkeit des Schwefelionenstroms (S_3^+ bis S_8^+) von der Ziehspannung bei nahezu reinem S_2-Gehalt des Quelldampfes



S_2^+ (Maximum nicht dargestellt)

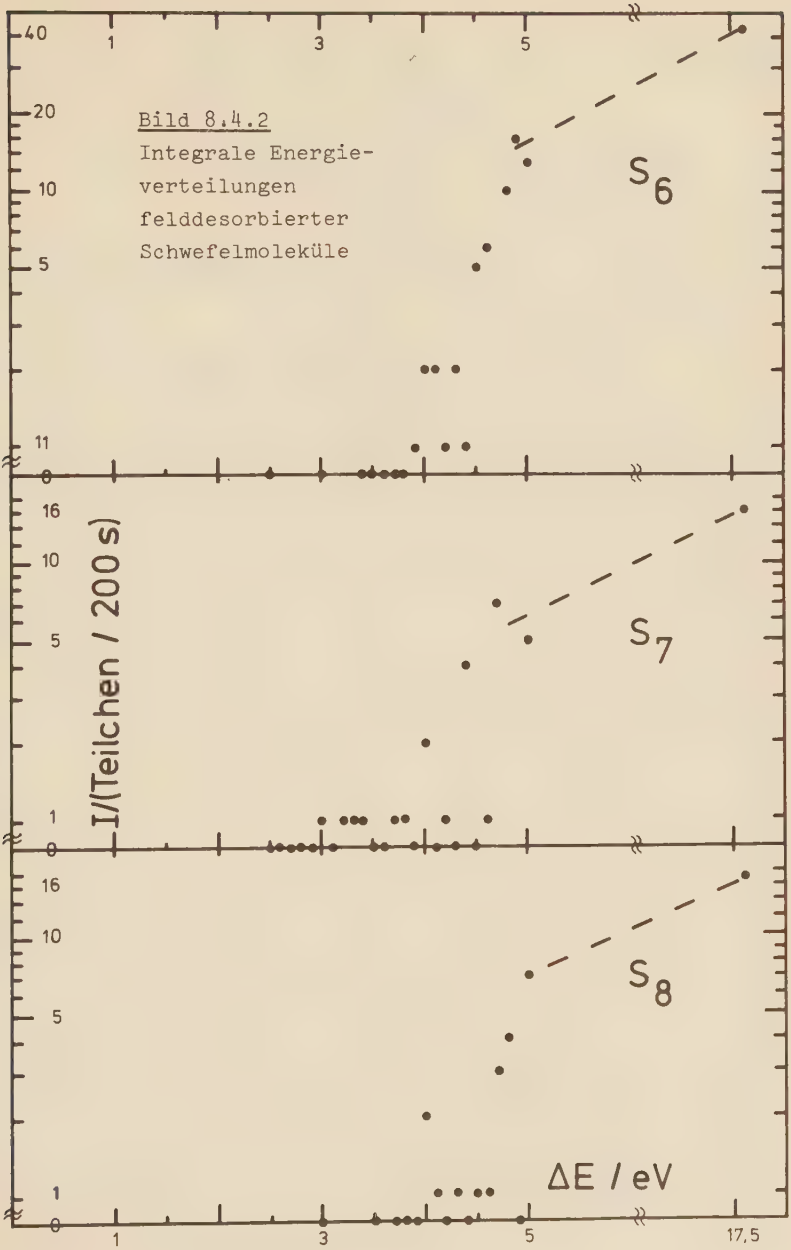
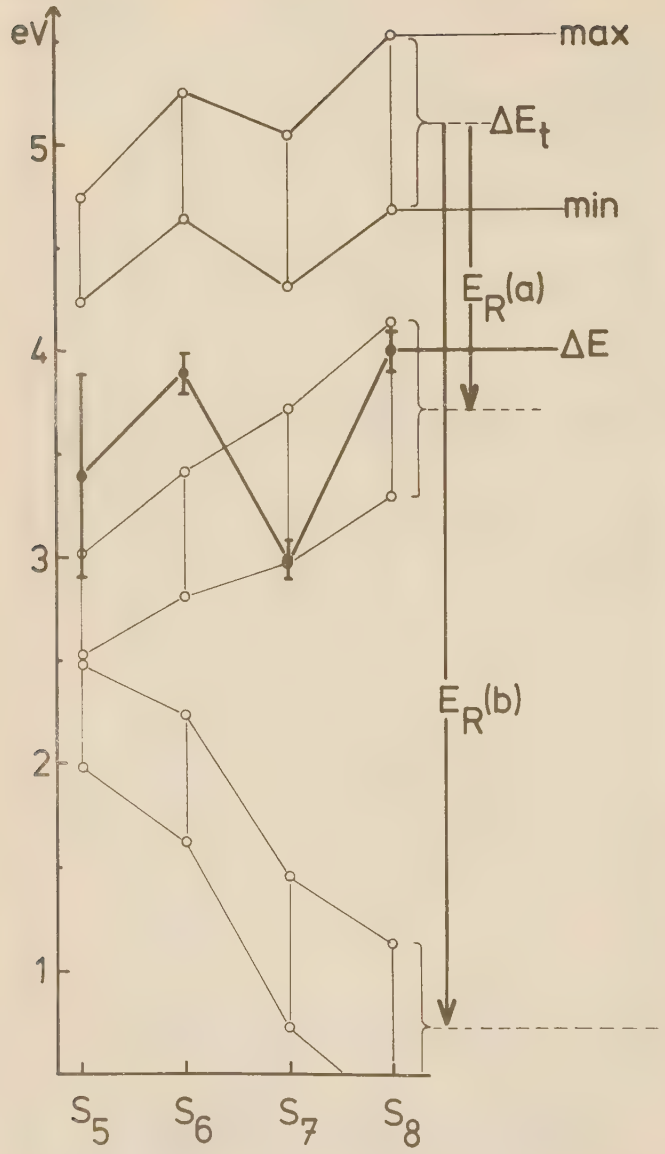


Bild 8.4.2
Integrale Energieverteilungen felddesorbierter Schwefelmoleküle

Bild 8.4.3 (s. Text)



Anhang 8.4.1 Abschätzung der Polarisierbarkeit α und der Polarisierungsenergie E_p des Schwefels (im Mittel)

$$\alpha = ((\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2))(3/4\pi)(V_m/L)$$ Debye-Gleichung (Lit.0.3, 8.4)

ε Dielektrizitätskonstante, V_m Molvolumen,
L Loschmidt-Zahl

Für Schwefel (im Mittel; Lit.8.1)

$\varepsilon = 4{,}0$, $(V_m/L) \approx 25$ Å^3 (S_6, S_8),

damit: $\alpha \approx 3$ Å$^3 = 0{,}2$ eV(Å^2/V^2) (vgl. Lit.8.6).

Bei F = 0,5 V/Å : $E_p = (\alpha/2)F^2 \approx 0{,}025$ eV

Anm.: Nach Lit.8.9 $\varepsilon = 3{,}5$ für S_8 und größere.

Anhang 8.4.2 Bindungsenergie Λ des Schwefels in physisorbierter Schicht

Verdampfung Verdampfungsenthalpie (Lit.7.4)

S_i (flüss.) $\longrightarrow$ S_i (gasf.) $\Delta H \approx 2{,}5$ kcal/g-Atom .

Damit ergibt sich näherungsweise (Annahme: $\Lambda \equiv \Delta H$):

Für	S_5	S_6	S_7	S_8
ΔH (kcal/mol)	12,5	15,0	17,5	20,0
Λ (eV/Teilchen)	0,54	0,65	0,76	0,87

Anhang 8.4.3 Druck in feldkondensierter Schwefel-Adsorbatschicht

Nach Lit.0.3: $P = P_o \exp(E_p/kT)$

$P_o = 4 \cdot 10^{-4}$ Nm^{-2} (Kap. 7), $E_p = 0{,}025$ eV (Anh. 8.4.1),

T = 300 K

Damit: $P = 4 \cdot 10^{-4} \exp(0{,}025/(8{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot 300)) = 10^{-3}$ Nm^{-2} .

Anhang 8.4.4 (vgl. Lit.8.3, 8.2)
Thermodynamische Daten von Schwefeldampf (10^5 Nm^{-2}, 298,15 K)

Art	$\Delta H^\circ f$/(kcal/mol)	S°/(cal/mol·K)
S_2	32,20	54,40
S_3	33,81	64,39
S_4	34,84	74,22
S_5	26,14	73,74
S_6	24,36	84,60
S_7	27,17	97,41
S_8	24,32	102,76

Anhang 8.4.5 (vgl. Lit.8.5)
Reaktionsenthalpien $\Delta H^\circ f$ bei der Bildung einiger Schwefelmoleküle

Bildungsreaktion a) $S_{n-2} + S_2 \longrightarrow S_n$

S_n	$\Delta H_a^\circ f$/(kcal/mol)	$E_R(a)$/(eV/Teilchen)
S_5	-38,87	1,69
S_6	-41,68	1,81
S_7	-30,17	1,31
S_8	-31,24	1,36

Bildungsreaktion b) $(n/2)S_2 \longrightarrow S_n$

S_n	$\Delta H_b^\circ f$/(kcal/mol)	$E_R(b)$/(eV/Teilchen)
S_5	-51,86	2,25
S_6	-69,24	3,01
S_7	-82,03	3,57
S_8	-100,48	4,37

Anhang 8.4.6 Änderung der Enthalpie mit dem Druck
(Vgl. z.B. Lit.8.4)

U: = innere Energie .
H: = U + P·V = Enthalpie (P = Druck, V = Volumen).
$(dH/dP)_T$ = V Änderung der Enthalpie mit dem Druck.
V = n·R·T·(1/P) in der Näherung des idealen Gases
(n: Zahl der Mole, R: Gaskonstante, T: Temperatur); damit:

$$(dH/dP)_T = nRT(1/P) \Rightarrow H = H_o + nRT \ln(P/P_o) \quad .$$

Für $H_o = 0, \Delta n = +1$, $P = 10^{-3}$ Nm^{-2} (s. Anh. 8.4.3) folgt
H = -0,48 eV.
Damit ergibt sich für Reaktion a) (Anh. 8.4.5) wegen $\Delta n = -1$

$$H = \Delta H^o_a f + 0{,}48 \text{ eV},$$

für Reaktion b):

Art	S_5	S_6	S_7	S_8	
Δn	-1,5	-2	-2,5	-3	
$H = \Delta H^o_b f$	+0,72	+0,96	+1,2	+1,44	eV.

9. Messungen mit Silber-Feldemittern

Zur Beurteilung der in Kap. 1 angeführten theoretischen Überlegungen über die kritischen Energieverluste bei der Feldverdampfung neutral und ionisch gebundener Teilchen erscheint es sinnvoll, ein System zu untersuchen, an dem beide Fälle realisiert werden können.

Ein solches System scheint beim Silber vorzuliegen. Messungen kritischer Energieverluste von Silber-Feldionen, die von metallischen Silberfeldemittern felddesorbiert wurden, werden in Lit.1.8 berichtet. Über das Silbersulfid Ag_2S ist bekannt (Lit.7.1, 7.3), daß es einen Ionenkristall mit hoher Ionen- und Elektronenleitfähigkeit bildet, einerseits also an seiner Oberfläche Silber vornehmlich ionisch vorliegen wird, andererseits seine Leitfähigkeit für Elektronen eine Verwendung als Feldemitter ermöglicht, ihm z.B. eine Elektronenaustrittsarbeit sinnvoll zugeschrieben werden kann. Bestätigt werden diese Überlegungen in Lit.9.1, wo Felddesorptionsexperimente mit schwefelbedeckten Silber-Feldemittern berichtet werden. Es zeigte sich dort, daß fast ausschließlich Silber feldverdampft wurde, dessen Verdampfungsfeldstärke sich durch eine Schwefelbedeckung von etwa 100 Monolagen auf die Hälfte verminderte.

9.1 Vorbereitung der Messungen

Der Silberfeldemitter wurde aus 0,1 mm dickem Silberdraht (Reinheit 99,999%) in konz. KCN-Lösung bei 5 bis 2 Volt Wechselspannung geätzt (Lit.9.2). Befestigt war er durch Anknoten (Lit.9.3) an einem Molybdän-Bügel (Durchmesser 0,3 mm), der seinerseits an die Vacon-Durchführungsdrähte (Durchmesser 1 mm) eines Kühlfingers durch Elektro-Punktschweißen befestigt, im Vakuum vorgeglüht und danach mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement versehen wurde. Nach Evakuieren des Rezipienten (Kap. 3) wurde der Feldemitter kurzzeitig über die Ausheiztempe-

ratur hinaus (auf etwa 500 K) erhitzt, danach der Kühlfinger mit flüssigem Stickstoff beschickt und so bei einer Temperatur des Feldemitters von etwa 80 K und einem Feldemissionsstrom von 10^{-9} A ein Feldelektronenbild erzeugt, das ein Justieren des Feldemitters vor das ionenoptische System gestattete. Nach weiterem Justieren des Nachweissystems mit Xenon-Feldionen wurde der Silberfeldemitter (weiterhin bei 80 K) in einer Atmosphäre von 10^{-4} Nm^{-2} H_2 und 10^{-5} Nm^{-2} Kr durch Felddesorption gereinigt. Dabei desorbieren Silber-Hydride (Lit.9.2, 9.6) während an der Ionisation von Kr erkannt werden kann, ob die Feldstärke zur Desorption ausreichend hoch ist. Die Bedeckungsfreiheit der Feldemitteroberfläche wurde mit Hilfe des Feldelektronenbildes im Vergleich zur Literatur (vgl. z.B. Lit.9.5, 9.2) überprüft.

9.2 Kritische Energieverluste bei der Feldverdampfung von Silber von metallischen und schwefelbedeckten Silber-Feldemittern.

Die Meßergebnisse sind in Bild 9.1 zusammengefaßt. Die senkrechten Kreuze geben den Ionenstrom (in Teilchen/20 s) feldverdampfter Silberionen von einem unbedeckten Silberfeldemitter in Abhängigkeit vom Energieverlust (in eV) der Teilchen an, wie er punktweise nahe dem Einsatz und am Maximum aufgenommen wurde. Bei dieser Messung betrug die Feldstärke etwa 1,7 V/Å und die Temperatur des Feldemitters (230 ± 10) K. Der kritische Energieverlust der Teilchen ergab sich zu $\Delta E = (5{,}85 \pm 0{,}1)$ eV.

Die vollen Kreise geben den Ionenstrom (in Teilchen/100 s) feldverdampfter Silberionen von einem schwefelbedeckten Silberfeldemitter in Abhängigkeit vom Energieverlust (in eV) der Teilchen an. Bei dieser Messung wurde folgendermaßen verfahren: Zunächst wurde die Einsatzspannung für die Feldverdampfung von Silberionen vom unbedeckten Feldemitter bei T = 80 K gemessen. Danach, weiterhin bei T = 80 K, aber bei der Ziehspannung Null, wurde der Feldemitter kurzzeitig

(ca. 15 s) mit Schwefel bedampft (Quellstrom 250 µA), ebenso kurzzeitig auf T≈300 K erhitzt, um eine Verteilung des kondensierten Schwefels auf der Oberfläche zu ermöglichen, dann wieder bei T = 80 K die Einsatzspannung für die Feldverdampfung gemessen, und dieser Zyklus wiederholt, bis sich die Einsatzspannung auf die Hälfte des Wertes für den unbedeckten Feldemitter verringert hatte (vgl. Lit.9.1). Dies war in Übereinstimmung mit Lit.9.1 bei einer Bedeckung in der Größenordnung von 100 Monolagen(abgeschätzt nach der Teilcheneinfallsrate, vgl. Kap.3 und 7) der Fall. Bei diesem Wert, also einer Feldstärke von etwa 0,85 V/Å, war die Intensität der Silberionen bei einer Temperatur von T = (150 ± 10) K ausreichend zur punktweisen Messung ihrer integralen Energieverteilung. Der kritische Energieverlust der Teilchen ergab sich dabei zu $\Delta E = (8{,}1 \pm 0{,}1)$ eV (Bild 9.1).

Eine Messung des kritischen Energieverlusts von Xenon ergab unter diesen Bedingungen und bei einem Xenon-Druck von 10^{-4} Nm^{-2} einen Wert von $\Delta E = (7{,}7 \pm 0{,}1)$ eV.

Zur Interpretation der Meßergebnisse seien die Daten in Tabelle 9.1 sowie die Beziehungen (11') und (12') aus Kap. 1 betrachtet. Bei der Feldverdampfung neutral gebundener Teilchen erwartet man für den kritischen Energieverlust nach Abschn. 1.3 den Wert

$$(1.11') \quad \Delta E = I - \phi_R + \Lambda + E_p - Q(F) \quad .$$

Mit den Daten aus Tabelle 9.1 ergibt sich

$$\Delta E = 7{,}57 - 4{,}35 + 2{,}9 + E_p - Q(F)$$

$$= 6{,}12 \text{ eV} + E_p - Q(F)$$

Die Polarisierungsenergie E_p des Silberatoms dürfte in der Größenordnung 10^{-2}eV liegen, die Aktivierungsenergie wird im

vorliegenden Fall (bei hohen Feldstärken und niedrigen Temperaturen) klein sein, etwa $Q(F) \leq 0{,}5$ eV (vgl. Lit.9.1). Der theoretisch zu erwartende Wert ist damit in naher Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Meßwert (s. Bild 9.1) von $\Delta E = (5{,}85 \pm 0{,}1)$ eV und auch mit den in Lit.1.8 berichteten Werten.

Bei der Feldverdampfung ionisch gebundener Teilchen ist für den kritischen Energieverlust nach Abschn. 1.4 der Wert

$$(1.12') \quad \Delta E = \Delta_I + E_{p,I} + e_o F x_o - Q(F) + \phi_E - \phi_R$$

zu erwarten. Mit den Daten aus Tabelle 9.1 erhält man

$$\Delta E = 6 + E_p(I) + e_o \cdot 0{,}85\ (1{,}16 + 1{,}84)/2 - Q(F) + 5 - 4{,}35$$

$$= 7{,}97 \text{ eV} + E_{p,I} - Q(F)$$

bei einer Feldstärke von 0,85 V/Å (der Hälfte der Einsatzfeldstärke für die Feldverdampfung von einem unbedeckten Silberfeldemitter) und mit der Annahme, die Ruhelage der Silberionen sei in der Entfernung x_o von der Oberfläche, die gleich dem Mittel der Ionenradien von Ag^+ und S^{2-} ist (eine sicherlich etwas problematische Vorstellung). Die Polarisierungsenergie $E_{p,I}$ des Silberions, wird in der gleichen Größenordnung wie die des Silberatoms liegen, und für die Aktivierungsenergie dürfte auch hier $Q(F) \leq 0{,}5$ eV (Lit.9.1) gelten. Damit ist auch in diesem Fall der theoretisch zu erwartende Wert in naher Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Meßwert von $\Delta E = (8{,}1 \pm 0{,}1)$ eV (s. Bild 9.1). Wenn auch die in Tabelle 9.1 angegebenen Werte für Ag_2S unsicher sein können, so ist doch anzunehmen, daß die Gitterenergie des Ag^+ im Ag_2S größer ist als die des Ag im metallischen Silber. Daher ist insbesondere bei Q(F) nahe Null für den kritischen Energieverlust feldverdampften ionisch adsorbierten Silbers ein höherer Energieverlust zu

erwarten als bei der Feldverdampfung neutraler Silberatome, wie sie im metallischen Silber vorliegen.

Es muß noch in Betracht gezogen werden, ob der im Vergleich zum metallischen Feldemitter um etwa 2 eV größer gemessene kritische Energieverlust der vom Schwefel-bedeckten Feldemitter feldverdampften Silberionen durch dielektrische Verluste in einer Schwefel- oder Silbersulfidschicht hervorgerufen worden sein könnte (vgl. Messungen von NO auf W, Lit.1.13). Da sich unter konstanten Bedingungen (mit Ausnahme erhöhten Xenon-Partialdruckes) der kritische Energieverlust der Xenon-Ionen zu $\Delta E = (7{,}7 \pm 0{,}1)$ eV ergab, ein Wert der innerhalb des Meßfehlers dem theoretisch erwarteten (vgl. Abschn. 8.2) entspricht , kann dies nur der Fall sein, wenn Feldverdampfung von Silber und Feldionisation von Xenon in disjunkten Bereichen der Oberfläche des Feldemitters erfolgen, ein Umstand, der nach den in Lit.9.5 veröffentlichten Feldionenbildern wenig wahrscheinlich ist. (S. a. Lit.9.8 über Oberflächendiffusion von Ag_2S.)

Wenn auch die in Abschn. 1.3 und 1.4 dargestellten theoretischen Überlegungen zum kritischen Energieverlust feldverdampfter neutral und ionisch gebundener Teilchen im Zusammenhang mit den Daten in Tabelle 9.1 etwa in Übereinstimmung mit den in Bild 9.1 dargestellten Meßwerten sind, so besteht doch keine Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 1.4 erwähnten elektrostatischen Modell. Nach (1.14) erwartet man bei $F = 1{,}7$ V/Å einen Wert von $\Delta E \approx 5$ eV und bei halber Feldstärke den kleineren Wert $\Delta E \approx 3{,}4$ eV. Nach Lit.9.7 erwartet man jedoch für Ionenkristalle folgende Beziehung für die potentielle Energie adsorbierter Ionen, die sich auf einem der Polarität ihrer Ladung entsprechenden Gitterplatz befinden:

$$\Lambda_I = -(1/4\pi\varepsilon_o)\, Z \cdot C \cdot (e^2/r_o) \quad .$$

Die Gitterkonstante des Kristalls ist mit r_o bezeichnet. Die

Valenz Ƶ hat einen ganzzahligen Wert, wenn keine kovalenten Bindungsanteile bestehen. C ist die Madelung-Konstante, berechnet für den Gitterplatz des adsorbierten Ions. Sie ist stets kleiner als die Madelung-Konstante des unendlich ausgedehnt gedachten Kristalls. Je nach Lage des Ions (in der obersten Kristallfläche oder an diese adsorbiert) und Art der Kristallfläche kann C Werte annehmen, für die Ƶ·C erheblich größer ist als der Faktor 1/4, der sich für das Potential der Bildkraft ergibt. Damit können bei der Felddesorption ionisch gebundener Teilchen von Ionenkristallen größere kritische Energieverluste erwartet werden als bei der Feldverdampfung von Metallen.

Bild 9.1 Integrale Energieverteilungen feldverdampfter Silberionen.

+ Ag^+ von Ag, Teilchen/20 sec.

• Ag^+ von Ag_2S, Teilchen/100 sec.

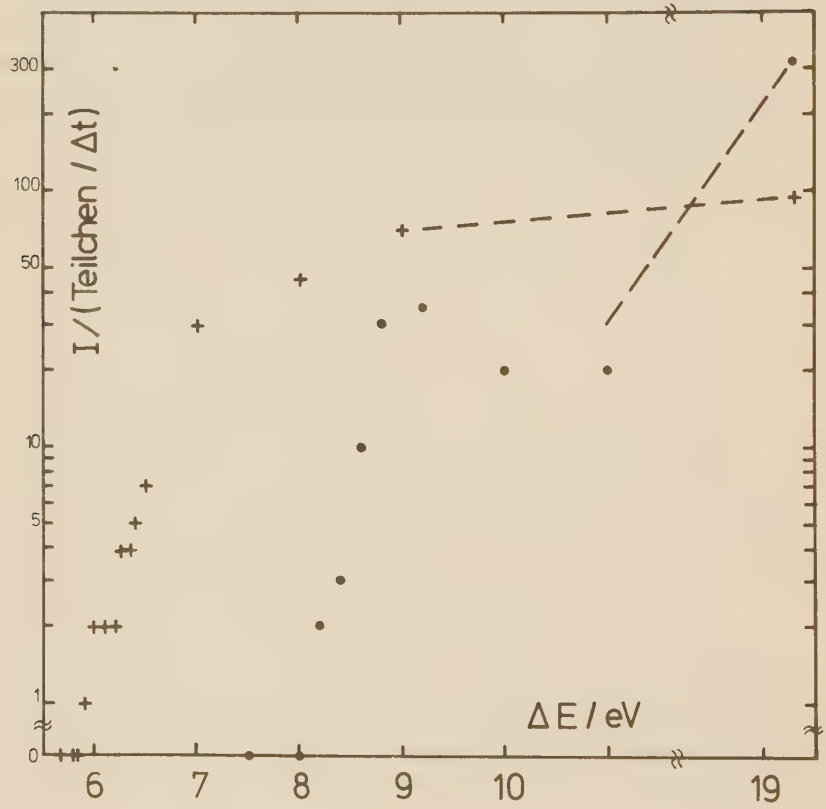


Tabelle 9.1 (vgl. Lit. 8.1, 8.2)

Einige Eigenschaften von

metallischem Silber (Ag)	und	Silbersulfid (Ag_2S)
Bindungsenergie Λ = 2,9 eV		Gitterenergie des Ag^+ im Ag_2S $E_L \approx 6$ eV (§) =: Λ_I
Austrittsarbeit ϕ_E = 4,32 eV&		Austrittsarbeit $\phi_E \approx 5$ eV (§)
Ionisierungsenergie I ≒ 7,57 eV		
		Ionenradien/Å Ag^+ : 1,26 S^{2-} : 1,48

& Lit.9.4
(§) Lit.9.1, vgl. a. Lit.7.5

Austrittsarbeit des Retarders ϕ_R = (4,35 ± 0,05) eV, vgl. Kap. 5.

10. Messungen mit gepulstem Feld

Es ist von Interesse zu untersuchen, ob der in den Kapiteln 3 bis 6 beschriebene Versuchsaufbau zur Massen- und Energieanalyse von Feldionen grundsätzlich auch zur Messung der Reaktionskinetik von Oberflächenreaktionen mit Hilfe der Feldpulstechnik verwendet werden kann (vgl. Lit.8.5). Dazu wurde S_2-Dampf aus der Schwefelquelle auf einen Wolfram-Feldemitter gegeben. Die Spannung an der Ziehelektrode lag dabei unterhalb der Einsatzspannung für die Feldionisation von S_2, jedoch wurde ihr zusätzlich ein (annähernd rechteckiger) Spannungsimpuls der Länge Δt und Wiederholzeit t durch kapazitives Einkoppeln überlagert (Bild 10.1), so daß dadurch Feldionisations- und Felddesorptionsspannung des S_2 überschritten wurden. Bild 10.2 zeigt die Abhängigkeit des S_2-Ionenstroms (in Teilchen/100 s) von der Pulsfolgedauer t (in ms).

Zunächst kann positiv vermerkt werden, daß auch in dieser Betriebsart des Systems Feldionen nachgewiesen werden können, wenn auch nur mit maximal 2,5% der Intensität, die im Gleichspannungsbetrieb auftrat (Bild 8.3.1). Diese geringe Intensität ist andererseits 5- bis 120-fach höher (vgl. Bild 10.2), als nach dem Tastverhältnis $\Delta t/t$ bei Feldionisation aus der Gasphase zu erwarten wäre; ein deutlicher Hinweis darauf, daß hier Felddesorption und Oberflächendiffusion die entscheidende Rolle spielen (vgl. z.B. Lit.8.5).

Die Möglichkeit des Ausbaus des hier verwendeten Systems im oben erwähnten Sinn scheint damit gegeben. Wünschenswert wäre insbesondere hierfür eine Erhöhung der Transmission, z.B. unter Verwendung eines Prä-Filters (Lit.4.1). Eine Energieanalyse der Feldionen erscheint bei Verwendung einer gepulsten Ziehspannung äußerst problematisch, da ihre Energieverteilung, abhängig von der Pulsform, in den zeitlich veränderlichen Feldern starke Änderungen erfahren kann.

Bild 10.1 Spannungsverlauf an der Ziehelektrode im Feldpulsbetrieb (schematisch).

$\Delta t = 10\ \mu s$; $t \geqslant 10$ ms .

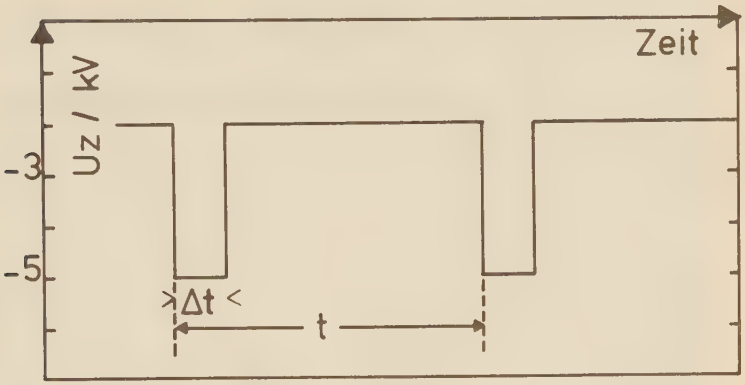
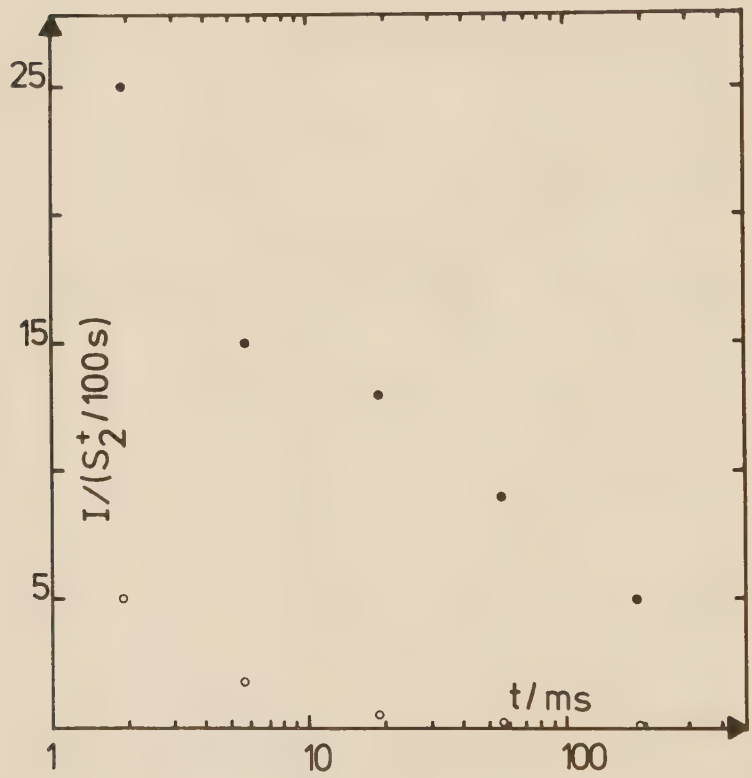


Bild 10.2

• Ionenstrom von S_2-Feldionen in Abhängigkeit von der Pulsfolgedauer t .

∘ Bei reiner Gasphasenionisation nach dem Tastverhältnis zu erwartender Wert.



Teil IV Zusammenfassung und Literaturverzeichnis

11. Zusammenfassung

Nach theoretischen Vorbemerkungen über Feldionisation (Lit. O.2) und "kritische Energieverluste" von Feldionen (Lit.1.8, 1.11, 1.12 u.a.) wird der Aufbau einer Versuchsanordnung zur Massen- und integralen Energieanalyse von Feldionen beschrieben. Diese gestattet insbesondere die Messung kritischer Energieverluste, wie sie im Vergleich für Feldionen unterschiedlicher Entstehung berichtet und diskutiert werden.

Bei der Feldionisation aus der Gasphase ergeben sich für Kr, Xe und verschiedene Schwefelmoleküle im wesentlichen Werte, wie sie für elastisch an der Oberfläche des Wolfram-Feldemitters reflektierte Teilchen erwartet werden können.

Bei der Felddesorption vom Schwefelmolekülen, die auf der Wolframemitter-Oberfläche durch Oberflächenreaktionen gebildet werden (Lit.7.6), ergeben sich kleinere kritische Energieverluste als bei der Feldionisation aus der Gasphase. Hierzu wird u.a. die Energetik möglicher Bildungsreaktionen für Schwefelmoleküle und ihr Einfluß auf den kritischen Energieverlust der Schwefelionen erörtert.

Bei der Feldverdampfung von Silber von einem unbedeckten (Lit.1.8) und einem sulfidierten (Lit.9.1) Silber-Feldemitter wird eine Erhöhung des kritischen Energieverlusts durch die Sulfidierung um rund 2 eV beobachtet. Die Meßwerte stehen etwa im Einklang mit theoretischen Überlegungen (Kap.1) zu kritischen Energieverlusten bei der Felddesorption neutral und ionisch gebundener Teilchen im Zusammenhang mit Eigenschaften des metallischen Silbers und des Silbersulfids (Tabelle 9.1).

Es wird nachgewiesen, daß die hier verwendete Versuchsanordnung grundsätzlich zur Messung der Reaktionskinetik von Oberflächenreaktionen einsetzbar ist.

12. Literaturverzeichnis

0.1 R. Gomer, "Field Emission and Field Ionization" Harvard University Press, Cambrige, Mass. 1961

0.2 E.W. Müller, T.T. Tsong, "Field Ion Microscopy" American Elsevier Publishing Co., Inc., N.Y.1969

0.3 H.-D. Beckey, "Field Ionization Mass Spectrometry" Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1971

0.4 J.J. Hren et al. ed., "Field Ion Microscopy" Plenum Press, N.Y. 1968

0.5 H.-D. Beckey, Symposium on mass spectrometry Oxford, Sept. 1961

0.6 E.W. Plummer, J.W. Gadzuk, D.R. Penn, Physics Today, April 1975

0.7 G.R. Hanson, J. Chem. Phys. 62(1975)1161

1.0 A.S. Dawydow, "Quantenmechanik", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972

1.1 M.H. Rice, J. Opt. Soc. Am. 52(1962)239

1.2 D.S. Boudreaux, P.H. Cutler, Phys. Rev. 149(1966)170 und Surface Sci. 5(1966)230

1.3 J.A. Appelbaum, E.G. McRae, Surface Sci. 47(1975)445

1.4 R.G. Forbes, Surface Sci. 61(1976)221

1.5 A.J. Jason, A.C. Parr, Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 22(1976)221

1.6 T. Utsumi, N.V. Smith, Phys. Rev. Letters 33(1974)1294

1.7 E.W. Müller, Ergebnisse d. exakt. Naturwiss. XXVII(1953)290

1.8 T.T. Tsong, W.A. Schmidt, O. Frank, Surface Sci. 65(1977)109

1.9 R.P. Feynman et al., Lectures on physics, Addison-Wesley 1965

1.10 D.G. Brandon in Lit.O.4

1.11 R. Gomer, J. Chem. Phys. 31(1959)341

1.12 R. Gomer, L. Swanson, J. Chem. Phys. 38(1963)1613

1.13 N. Ernst, Dissertation, Freie Universität Berlin 1976

1.14 T. Utsumi, Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2, 1974, 47

1.15 A.J. Jason et al., J. Chem. Phys. 43(1965)3742

1.16 E. Hummel, priv. Mitteilung; E. Hummel, M. Domke, J.H. Block (wird veröffentlicht)

2.1 A.G.J. van Oostrom, Philips Res. Repts. Suppl. 1(1966)1

2.2 R.H. Fowler , L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. A119(1928)173

2.3 D.I. Blochinzew, "Grundlagen d. Quantenmechanik", Harri Deutsch, Frankfurt/M. 1966

2.4 A. Sommerfeld, H. Bethe, "Elektronentheorie der Metalle",Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1967

2.5 M. Drechsler, E. Henkel, Z. angew. Phys. 6(1953)341

2.6 R. Gomer, ed., "Interactionson Metal Surfaces", Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1975

3.1 G. Lewin, "Fundamentals of Vacuum Science and Technology", Mc Graw Hill 1965

3.2 Ch. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik" R. Oldenburg, München-Wien 1969

3.3 S. Holloway, P. Jewsbury, J.L. Beeby Surface Sci. 63(1977)339

3.4 G.M. Rosenblatt in: "Treatise on Solid State Chemistry", Vol. 6A, N.B. Hannay, ed., Plenum Press, N.Y. 1976

4.1 Dynamic Mass Spectrometry (mehrere Bde.) Heyden, London-New York-Rheine, 1970ff.

4.1a P.H. Dawson, N.R. Whetten, Lit.4.1, Vol.2, 1

4.1b W. Paul, H.P. Reinhard, U.v. Zahn, Z. Phys. 152(1958)143

4.2 W. Magnus, S. Winkler, "Hill's Equation" Interscience, New York-London-Sydney 1966

4.3 E.T. Whittaker, E.G. Watson, "A Course of Modern Analysis", 4th Ed., Cambridge Press 1940

4.4 H.J. Heinen et al., Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 13(1974)55

5.1 A. Septier, ed., "Focusing of charged particles", Academic Press, New York-London 1967

5.2 W. Lippert, W. Pohlit, Optik 9(1952)157, 10(1953)447, 11(1954)181

5.3 A. Martin, J.H. Block, Meßtechnik 5(1973)149

5.4 T. Utsumi, O. Nishikawa, J. Vac. Sci. Technol. 9(1971)477

5.5 R. Nagarajan, P.K. Ghosh, Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 14(1974)267

5.6 I.V. Goldenfeld et al., Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 5(1970)197

5.7 I.V. Goldenfeld et al., Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 13(1974)297

5.8 A.A. Holscher, Surface Sci. 4(1966)89

6.1 P. Weinzierl, M. Drosg, "Lehrbuch der Nuklear-Elektronik", Springer, Wien-New York 1970

7.1 P. Rahlfs, Z. phys. Chem. B31(1935)157

7.2 L.W. Strock, Z. phys. Chem. B25(1934)411

7.3 H. Rickert, "Einf. i. d. Elektrochemie fester Stoffe", Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1973

7.4 B. Meyer, "Elemental Sulfur", Chem. Rev. 76(1976)367

7.5 Gmelin, "Handb. d. anorg. Chem." Bd. Schwefel, Teil A, 8. Aufl. 1953
Bd. Silber, Teil B3, 8. Aufl. 1973;
Verlag Chemie, Weinheim

7.6 P.R. Davis, E. Bechtold, J.H. Block, Surface Sci. 45(1974)585

7.7 R.D. Gretz, J. phys. Chem. Solids 27(1966)1849

7.8 M. Schmidt, Angew. Chem. 85(1973)474

7.9 R. Steudel, Angew. Chem. 87(1975)683

8.1 "Handbook of Chem. and Phys.", 55th ed. 1974/75 CRC-Press, Cleveland, Ohio

8.2 J. phys. chem. Reference Data 6(1977)Suppl.1

8.3 D. Detry, J. Drowart, P. Goldfinger, Z. phys. Chem., N F 55(1967)314

8.4 G.M. Barrow, "Physikalische Chemie", Vieweg, Braunschweig 1973

8.5 D.L. Cocke, G. Abend, J.H. Block, Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 24(1977)271

8.6 R.G. Forbes, Surface Sci. 64(1977)367

8.7 E. Bechtold, L. Wiesberg, J.H. Block, Z. phys. Chem. N F 97(1975)97

8.8 G. Abend, private Mitteilung

8.9 M.E. Baur, D.A. Horsma, J. phys. Chem. 78(1974)1670

9.1 K. Hayek, O. Frank, W.A. Schmidt, J.H. Block, Ber. Bunsenges. 81(1977)262

9.2 W.A. Schmidt, O. Frank, A.W. Czanderna, Phys. Stat. Solidi (a)16(1973)127

9.3 W.A. Schmidt, private Mitteilung; s. auch L. Buchmann, Diplomarbeit, T.U. Berlin 1974

9.4 E.E. Huber, Appl. Phys. Letters 8(1966)169
D.E. Eastman, Phys. Rev. B2(1970)1

9.5 K. Hayek, J.H. Block, Ber. Bunsenges. 81(1977)256

9.6 W.A. Schmidt, O. Frank, J.H. Block, Surface Sci. 44(1974)185

9.7 P. Mark, J. Phys. Chem. Solids, 29(1968)689

9.8 J. Perdereau, G.E. Rhead, Surface Sci. 7(1967)175

Die vorliegende Arbeit wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem unter Anleitung von Prof. Dr. J.H. Block durchgeführt und mit DFG-Mitteln sowie Mitteln der M.-Buchner-Stiftung gefördert.

Herrn Prof. Dr. J.H. Block danke ich für die Betreuung der Arbeit.

Den Mitarbeitern des Fritz-Haber-Instituts gilt mein Dank für fortlaufende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. K.H. Lindenberger danke ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

LEBENSLAUF

10.1.1949	geb. in Berlin-Kreuzberg Eltern: Bruno Abitz, Lehrer, und Irma Abitz geb. Fabian, kaufm. Angestellte
1955-1961	Besuch der Grundschule
1961-1968	Besuch des Ernst-Abbe-Gymnasiums zu Berlin-Neukölln
7.3.1968	Reifeprüfung
1968-1978	Studium der Physik und Mathematik an der Freien Universität Berlin
1970	Diplom-Vorprüfung
1970-1971	Aufenthalt an der University of Texas at Austin, U.S.A.
29.4.1974	Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien Hausarbeit: "Experimente zur spontanen Spaltung des Californium 252", ausgeführt unter Anleitung von Prof. Dr. K.H. Lindenberger am Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung in Berlin.
1.6.1974	Eheschließung mit Phạm-thị-Diệu-Hảo aus Hà-Nội, Việt-Nam
Juni 1974	Beginn der Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. J.H. Block am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin.

Meine akademischen Lehrer waren u.a.
Behrends, Block, Böhm, Ehlers, Eichler, Frydrich, Gnichtel, Gottschling, Grotemeyer, Lindenberger, Matthias, Mütter, Pachale, Richard, Theis, Tippe, Wilking.